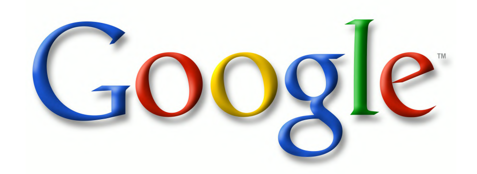


OSTWALD'S KLASSIKER

DER

·XAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden

Er

Nr. 3. J … theorie.
(… . (30 S.)

» 4. G … twald.
(…

» 8. A … . (1811
u … (50 S.)

» 9. E … erausg.
v …

» 22. V … esäure.
(… 1.—.

» 26. J … Säuren.
(…

» 27. E … 1837—
1 … ren im
T …

» 28. L … len or-
g … I. u. A.
L …

» 29. L … ng der
S … en von
W …

» 30. S … vorgetr.
a … rthur
M … (61 S.)
M 1.—.

» 34. **R. Bunsen** u. **H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) *M* 1.50.

» 35. ***Jacob Berzelius***, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) *M* 3.—.

… **E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. … te Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. … Text. (107 S.) *M* 1.60.

Nr. 42. **A. v. Humboldt u. J. F. Gay-Lussac,** Abhandl. üb. d. Volumgesetz gasförm. Verbindungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

» 45. **Humphry Davy,** Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) ℳ 1.80.

» 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer,** Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwickelung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgegeben von Lothar Meyer. (34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlungen über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Hrsgeg. v. Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) ℳ 2.40.

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.40.

» 74. **Claude Louis Berthollet,** Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin,** Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipe. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgegeben von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) ℳ 1.50.

» 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel,** Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie, auf eigenthümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen. (1830.) Erstes Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (192 S.) ℳ 3.—.

» 89. —— —— (1830.) Zweites Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausgegeben von E. Hess. (165 S.) ℳ 2.80.

» 92. **H. Kolbe,** Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst von Meyer. (42 S.) ℳ —.70.

» 94. **E. Mitscherlich,** Über das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgegeben von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) ℳ. 1.—

» 98. —— Ueber das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) ℳ —.70.

» 104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage,** Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Uebersetzt und herausgegeben von R. Abegg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) ℳ 3.—.

» 110. **J. H. van't Hoff,** Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. Übersetzt und herausgegeben von Georg Bredig. Mit 7 Figuren im Text. (106 S.) ℳ 1.60.

» 137. **August Horstmann,** Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Herausgegeben von I. H. van't Hoff. Mit 4 Figuren im Text. (72 S.) ℳ 1.20.

Abhandlungen

zur

Thermodynamik chemischer Vorgänge

von

AUGUST HORSTMANN

Herausgegeben

von

J. H. van 't Hoff

Mit vier Figuren im Text

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1903



Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

(Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1869. S. 137—140.)

Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen aufeinander folgen: der Uebergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zersetzung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig ist, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten.

Meine Beobachtungen, welche, soweit ihre Genauigkeit reicht, diese Frage bejahend beantwortet haben, sind in folgender Weise angestellt.

Ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas, 30—40 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit, am hinteren Ende zugeschmolzen, lag bis zur Hälfte in einem Verbrennungsofen. Das vordere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kork luftdicht verschlossen. Ein Thermometer ragte durch die eine der Durchbohrungen in das Rohr hinein, so weit, dass das ziemlich kleine Gefäss desselben noch 4—5 Centimeter von der vorderen Wand des Ofens entfernt war. Zwei enge Glasröhren gingen durch die anderen Durchbohrungen und verbanden das Innere des Apparates mit einer Luftpumpe und einem Manometer.

Das Verbrennungsrohr wurde, um eine Versuchsreihe anzustellen, mit Salmiakstücken gefüllt, soweit es im Ofen lag, verschlossen, vollständig ausgepumpt und stark erhitzt, um eine möglichst grosse Menge Dampf zu erzeugen.

Das Thermometer wurde von dem sich condensirenden Dampfe erhitzt. Der Stand desselben wurde gleichzeitig mit dem des Manometers abgelesen, sobald er einige Minuten möglichst constant geblieben. Der Druck konnte dann durch Einlassen von Luft successive [**138**] gesteigert und neue Beobachtungen vorgenommen werden, so lange als der Dampf nicht bis zu dem verschliessenden Korke vorgedrungen war. Der Dampf verbreitete sich in dem Rohre nach vorn in dem Maasse, als er die Wände desselben und den Stiel des Thermometers auf die Verdampfungstemperatur erwärmte. In Folge dessen musste der Druck in dem Apparate constant sich vergrössern und das Thermometer aus doppeltem Grunde steigen, einmal mit dem steigenden Druck, dann, weil immer längere Stücke des Quecksilberfadens erwärmt wurden.

Durch den letzteren Umstand wurde auch die Correction für den nicht erwärmten Theil des Thermometers unsicher, so dass die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten.

Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck verdampft der Salmiak etwas unter 340°. Ich fand:

t	p	t	p
339°	756^{mm}	336°	743^{mm}
340	754	341	743
335	756	340	746

Bei dem niedrigsten Druck, welchen ich erreichen konnte (5—6^{mm}), war die Temperatur 209°. (Figur Seite 5.)

[**139**] Die zwischenliegenden Beobachtungen deuten, wie die graphische Darstellung zeigt, eine stetige Curve an, von derselben Gestalt, wie die Spannungscurven der Flüssigkeiten. Die gebräuchliche, von *Biot* herrührende Interpolationsformel:

$$\lg p = a + b\alpha^{\tau}$$

giebt dieselben wieder, mit Abweichungen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, wenn man setzt:

$$a = 5{,}15790;$$
$$b = -\,3{,}34598; \quad \lg b = 0{,}524394;$$
$$\lg \alpha = 0{,}9979266 - 1;$$ [1]
$$\tau = t - 258{,}5°.$$

Die Formel giebt z. B.:

t	p
340°	778,1mm
300	259,5
260	68,7
220	13,7.

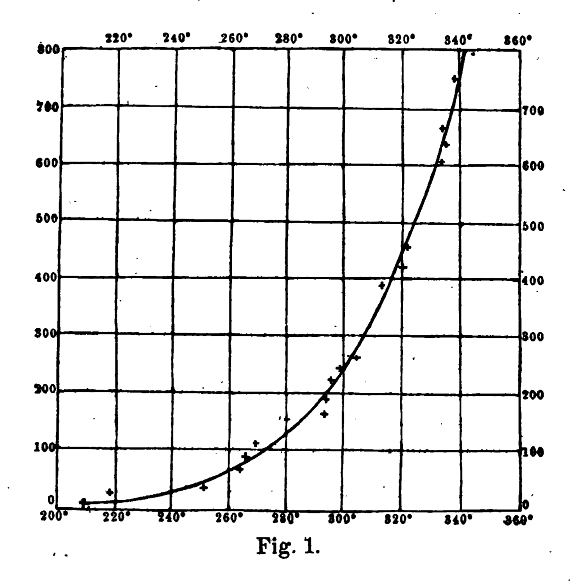


Fig. 1.

Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Drucke abhängig, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten, und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnen lässt. Es ist nach dieser Formel die Verdampfungswärme R bei der vom absoluten Nullpunkt gezählten Temperatur T:

$$R = AT(s - \sigma)\frac{dp}{dt}\,^{2)},$$

worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, σ und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen. Vernachlässigt man σ, welches gegen s sehr klein ist, und nimmt man vorläufig an,

dass der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, so wird:

$$s = \frac{1}{0{,}925 \cdot 1{,}293} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p};$$

wenn die Verdampfung bei der absoluten Temperatur T unter dem Drucke p vor sich geht.

Aus der Interpolationsformel berechnet sich $\frac{dp}{dt}$, und schliesslich erhält man für R die folgenden Werthe:

t	$\frac{dp}{dt}$	R
340°	19,39mm	698,9 Cal.
300	7,83	739,1 »
260	2,51	774,1 »
220	0,61	801,6 »

[**140**] *Marignac* *) fand die Verdampfungswärme zwischen 617 und 818, im Mittel 706 Cal.

Ist die Dichte des Salmiakdampfes grösser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so wird s und damit auch R kleiner als oben angegeben. Bezeichnet d die grössere Dichte, so ist R mit $\frac{0{,}925}{d}$ zu multipliciren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck $d = 1{,}01$, wie sie *Deville* für 360° angiebt**), so fände sich $R = 640{,}0$, statt 698,9. Will man diese Zahl nach dem Vorgang *Marignac*'s mit der von *Favre* und *Silbermann* bestimmten Verbindungswärme vergleichen, so ist zu beachten, dass auch diese letztere vor der Vergleichung verkleinert werden muss, da die Verdampfungswärme nicht mehr die ganze Verbindungswärme enthielt, wenn bei der Verdampfung ein Theil des Salmiaks verbunden bleibt.

Die starke Zunahme der Werthe von R mit sinkender Temperatur könnte daher rühren, dass die Dichte des Salmiakdampfes mit sinkender Temperatur wächst, wie bei dem Phosphorchlorid. Da R für die kleinstmögliche Dichte berechnet ist, musste es sich in diesem Falle umsomehr zu gross

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, S. 354.
**) Compt. rend. 56, p. 891.

finden, je niedriger die Temperatur. Indess ändert sich bei allen bis jetzt untersuchten Körpern*) die Verdampfungswärme in demselben Sinne mit der Temperatur.

Jedenfalls bestätigt sich durch meine Untersuchung, dass die Verdampfungswärme bei dem Salmiak grösser ist, als bei irgend einem anderen, bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Heidelberg, im April 1869.

---

*) Vgl. *Zeuner*, mech. Wärmetheorie, S. 266.



Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen.

(Annalen der Chemie und Pharmacie. VIII. Supplementband. 1872. S. 112—133.)

Gewisse Zersetzungserscheinungen, welche in letzterer Zeit ausführlicher studirt worden sind, gestatten zum ersten Male eine Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in Fällen, wo die Wärme chemische Verbindungen nach festen Verhältnissen zerlegt, wo sie Arbeit leistet gegen die Kraft, die man chemische Verwandtschaft nennt. Es zeigt sich damit, worauf schon öfter hingewiesen worden, dass auch für den Chemiker die Lehren, welche die Wärmetheorie in jenem Satze zusammengefasst hat, von hohem Interesse sind. Wenn trotzdem diese Lehren nur dem Physiker bekannt sind, so liegt dies daran, dass eine strenge [113] Ableitung derselben nur durch ziemlich abstracte mathematische Betrachtungen möglich und eine wirklich populäre Darstellung noch nicht versucht ist. Ich schicke der Anwendung, die ich zu machen beabsichtige, eine Darlegung der betreffenden Resultate der Wärmetheorie voraus, welche vielleicht zu deren Popularisirung beitragen kann. Es macht diese Darstellung weder auf Originalität, noch auf Strenge Anspruch; sie soll weiter nichts, als mit Hilfe bekannter Hypothesen in möglichst elementarer Weise die Bedeutung der betreffenden Gleichungen versinnlichen.

1. Wärme kann in Arbeit verwandelt und Wärme aus Bewegung erzeugt werden. Wir schliessen daraus, dass Wärme selbst eine Bewegung sei; denn auch Bewegung kann in Arbeit umgesetzt werden. Die Quantität der Arbeit, welche entstehen kann, ist gleich der lebendigen Kraft der Bewegung, d. h. dem

halben Product aus dem Quadrat der Geschwindigkeit in die Masse des bewegten Körpers. Das Gleiche gilt für die Wärme; eine gegebene Quantität Wärme repräsentirt eine bestimmte Menge lebendiger Kraft, die gleich ist der Arbeit, welche aus der Wärmemenge erzeugt werden kann. Dies ist der durch die Erfahrung bestätigte Inhalt des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie: Arbeit und Wärme sind äquivalent.

2. Es lehrt nun aber die Erfahrung, dass nicht jede beliebige Wärmemenge sich ohne Weiteres in Arbeit umsetzen lässt, und der Umstand, dass in den calorischen Maschinen immer Wärme von höherer Temperatur angewendet wird, weist darauf hin, dass die Temperatur bestimmt, wie viel von einer gegebenen Wärmemenge in Arbeit umgewandelt werden kann. Dies bestätigt sich, wenn man beachtet, dass die Erzeugung von Arbeit aus Wärme immer dadurch geschieht, dass ein Körper sich unter dem Einfluss der Wärme ausdehnt und bei dieser Ausdehnung Widerstände überwindet; diese [114] Widerstände aber, welche bei der Ausdehnung überwunden werden können, bei der Anwendung verschiedener Körper sehr verschieden, sind bei demselben Körper um so grösser, je höher die Temperatur ist, was namentlich bei Gasen und Dämpfen deutlich hervortritt. Die Arbeit, welche die Wärme bei solchen Vorgängen leisten kann, wächst demnach mit der Temperatur; das Gesetz, nach welchem dieses Wachsen stattfindet, lässt sich jedoch nicht aus der direkten Beobachtung ableiten, weil im Allgemeinen nicht nur gegen die äusseren Widerstände, die wir machen können, sondern auch gegen innere Kräfte (Cohäsion, Affinität), die der Messung nicht zugänglich sind, Arbeit geleistet werden muss. Die folgenden Betrachtungen sollen zunächst zur Kenntniss dieses Gesetzes führen; dasselbe wird uns dann dazu dienen, rückwärts auf die Grösse der Arbeit gegen innere Kräfte Schlüsse zu ziehen.

3. Die Temperatur eines Körpers ist das Mass der in dem Körper vorhandenen Wärmemenge, d. h. der gesammten lebendigen Kraft der Wärmebewegung. Bei dem Nullpunkt der gewöhnlichen thermometrischen Scalen enthalten die Körper noch Wärme. Im Folgenden soll immer nur von der sogenannten absoluten Temperatur die Rede sein, die von einem Punkte an gezählt wird, bei welchem die Wärmebewegung wirklich aufhört. Dieser Nullpunkt der absoluten Temperatur liegt bei — 273° C. nach einer Annahme, die später noch berührt werden

soll. Die gesammte lebendige Kraft der Wärmebewegung ist dann der absoluten Temperatur geradezu proportional.

4. Denkt man sich die Wärmebewegung von den kleinsten Theilchen des Körpers ausgeführt, so ist die mittlere lebendige Kraft eines solchen Theilchens auch proportional der Temperatur; die Theilchen bewegen sich, mit einer durch die Temperatur bestimmten Geschwindigkeit, in gewissen [115] Bahnen, die von dem sonstigen Zustand des Körpers abhängen. Die Bahnen, z. B. der Sauerstoff- und Wasserstoffatome, werden anders gestaltet sein, wenn sie in festem, flüssigem oder gasförmigem Wasser oder in einem Gasgemisch enthalten sind. Die Unterschiede, welche derselbe Stoff in diesen verschiedenen Zuständen zeigt, sind durch die verschiedene Gestalt der Bahnen bedingt; umgekehrt wird durch die Gestalt der Bahnen einer Anzahl Atome vollständig bestimmt sein, in welcher Weise dieselbe chemisch verbunden, und welches der Aggregatzustand des Körpers, dem sie angehören, ist, mit welcher Geschwindigkeit sich auch die Atome bewegen mögen.

5. Es fragt sich nun noch, wie bei gleicher Temperatur in den verschiedenen Zuständen die mittleren Geschwindigkeiten verschiedener Atome sich zu einander verhalten; mit anderen Worten, ob die in dem Körper vorhandene Wärmemenge ausser von der Temperatur auch von dem Zustand des Körpers abhängt. Dass letzteres nicht der Fall sei, ist jedenfalls die einfachste und plausibelste Annahme in dieser Beziehung; schon deshalb, weil man einen Stoff in seinen verschiedenen Zuständen, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, als Wasserdampf und als Gasgemisch, bei gleicher Temperatur in Berührung bringen kann, ohne dass sich die Temperatur ändert. Die mittlere lebendige Kraft der Atome ändert sich bei der Berührung nicht, weil sie schon vor der Berührung bei allen gleich gross gewesen ist. Diese Annahme stimmt überdies ziemlich gut mit gewissen Beobachtungen über die specifische Wärme der Gase, worauf hier nur hingewiesen werden soll*). Wir setzen deshalb voraus, dass die mittlere lebendige Kraft der Atome und folglich auch ihre mittlere [116] Geschwindigkeit nur von der Temperatur und nicht von der Gestalt der Bahnen, in welcher sie sich bewegen, abhängig ist.

---

*) Vgl. über diesen Gegenstand: *Clausius*, Abhandlungen I, 266 ff. und meine Bemerkungen, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft II, 723 ff.

6. Die Geschwindigkeiten der Atome stehen aber in einem gewissen Zusammenhang mit den Kräften, welche auf die Atome ausgeübt werden, der für unsere Zwecke von Wichtigkeit ist. Die Gestalt der Bahnen, die einem gegebenen Zustand entsprechen, wird von Kräften bestimmt, welche theils von den Atomen selbst, theils von äusseren Einwirkungen herrühren mögen. Wir wissen über die Natur dieser Kräfte so wenig, als über die Gestalt der Bahnen, in Bezug auf ihre Grösse aber können wir sagen, dass sie in jedem Augenblick an jeder Stelle der Bahn eines Atoms gleich sein müssen der durch die Bewegung erzeugten Centrifugalkraft, weil sonst eben das Atom aus der Bahn sich entfernen müsste. Für eine kreisförmige Bewegung ist nun die Centrifugalkraft $= \frac{mv^2}{R}$, wenn m die Masse, v die Geschwindigkeit des Atoms und R der Radius des Kreises ist. Die Bahnen der Atome sind nicht nothwendig kreisförmig; welche Gestalt sie aber auch haben mögen, immer kann man sich dieselben in so kleine Strecken zerlegt denken, dass jedes Stück in seiner ganzen Länge mit einem Kreise (dem sog. Krümmungskreis), dessen Radius $= r$ sei, zusammenfällt. An der betreffenden Stelle der Bahn ist dann die Centrifugalkraft $= \frac{mv^2}{r}$. Wird die Geschwindigkeit des Atoms durch Erhöhung der Temperatur grösser, etwa $= v_1$, so wächst auch die Centrifugalkraft, und es müssen demnach auch die Kräfte wachsen, wenn sie das Atom noch in der Bahn festhalten sollen. Es ist, wenn diese Kräfte mit k und k_1 bezeichnet werden:

$$k = \frac{mv^2}{r}; \quad \text{und} \quad k_1 = \frac{mv_1{}^2}{r};$$

folglich:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{mv^2}{mv_1{}^2};$$

[117] d. h. die Kräfte müssen sich zu einander verhalten wie die lebendigen Kräfte der Atome. Dies gilt für jedes Atom an jeder Stelle seiner Bahn. Da nur die mittlere lebendige Kraft der Atome der Temperatur proportional sein soll, so können wir auch sagen, dass die Kräfte in dem Verhältniss zunehmen müssen, wie die Temperaturen.

7. Erhöht man die Temperatur, so wird nach dem Vorhergehenden eine Zustandsänderung eintreten, die Atome werden

ihre Bahnen verlassen, wenn nicht gleichzeitig der Widerstand vergrössert wird, der sie in jenen Bahnen festhält. So weit nun dieser Widerstand herrührt von den Kräften, welche die Atome selbst auf einander ausüben, können wir nichts daran ändern. Die inneren Kräfte werden aber in ihrem Widerstande gegen die auseinandertreibende Kraft der Wärme erfahrungsgemäss in vielen Fällen unterstützt durch den äusseren Druck, dessen Grösse wir beliebig variiren können. So lässt sich die Verdampfung der Flüssigkeiten verhindern durch gesteigerten Druck trotz erhöhter Temperatur, so der Austritt absorbirter Gase, so endlich nach den Beobachtungen, welche diese Zeilen veranlasst haben, das Austreten des Krystallwassers, die Zersetzung des kohlensauren Kalkes und der Verbindungen des Ammoniaks mit Chloriden u. s. w.

Es ist nun gleichgültig, in welcher Weise der äussere Druck auf die Bahnen der einzelnen Atome bestimmend einwirkt; wenn eine solche Einwirkung stattfindet, wenn es gelingt, eine Zustandsänderung durch Steigerung des Drucks beim Wachsen der Temperatur zu verhindern, so wissen wir nach dem Vorhergehenden, dass durch die Druckvermehrung der Widerstand gegen diese bestimmte Zustandsänderung in demselben Verhältniss gewachsen sein muss, wie die Temperatur.

[118] 8. Jede solche Zustandsänderung, die sich durch äusseren Druck verhindern lässt, kann man auch nach Willkür bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen lassen, man darf nur den Druck so gross machen, dass der Widerstand gegen die Zustandsänderung durch die Wärme bei der betreffenden Temperatur eben noch überwunden werden kann.

Die Arbeit, welche dabei geleistet wird, wächst wie der Widerstand; denn der andere Faktor, der Weg, welchen die Atome zurückzulegen haben, bleibt derselbe. Daraus folgt nach dem, was wir über den Widerstand wissen, dass die Gesammtarbeit, welche die Wärme bei irgend welcher Zustandsänderung eines Körpers thun kann, proportional der absoluten Temperatur ist, bei welcher die Aenderung geschieht. Dies ist das gesuchte Gesetz, welches nach *Clausius**), der es zuerst aufgestellt hat, benannt werden muss.

*) Es soll hier angeführt werden, wie das *Clausius*'sche Gesetz aus der gewöhnlichen Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie entsteht. Der analytische Ausdruck dieses

[**119**] 9. Sei nun, um das Gesetz in eine Gleichung zu fassen, bei der Temperatur T die Gesammtarbeit bei einer bestimmten Zustandsänderung, z. B. bei der Verdampfung einer Quantität Wasser, gleich W, und δW der Zuwachs dieser Arbeit, wenn die Temperatur auf $T + \delta T$ steigt. Man hat dann nach dem Gesetz:

$$(1) \quad \frac{W}{W + \delta W} = \frac{T}{T + \delta T} \quad \text{oder:} \quad (2) \quad W = T\frac{\delta W}{\delta T}.$$

Die Gesammtarbeit W besteht aber aus zwei Theilen, die man gesondert betrachten kann. Die Arbeit gegen innere Kräfte sei J, ihre Grösse kennt man zwar vorläufig nicht, man kann aber behaupten, dass sie für dieselbe Zustandsänderung bei verschiedenen Temperaturen gleich gross ist; denn der Weg,

---

Satzes sagt, dass für einen umkehrbaren Kreisprocess $\frac{dQ}{T} = 0$ ist. Die dem Körper zuzuführende Wärmemenge soll eine Function zweier Variabelen sein, von welchen eine die absolute Temperatur (T) selbst ist, und die andere (x) die Gestalt der Bahnen der Theilchen bestimmen soll. Man kann dann schreiben $dQ = Xdx + CdT$, und es muss, um obige Gleichung zu erfüllen, nach den Regeln der Differentialrechnung:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{X}{T}\right) = \frac{d}{dx}\left(\frac{C}{T}\right)$$

oder nach Ausführung der Differentiation:

$$T\frac{dX}{dT} - X = T\frac{dC}{dx}$$

sein. Dieser Gleichung wird unter Anderem genügt, wenn gleichzeitig:

$$T\frac{dX}{dT} - X = 0; \quad \text{und} \quad \frac{dC}{dx} = 0.$$

Die zweite dieser Bedingungen entspricht der von uns gemachten Voraussetzung, dass die in dem Körper wirklich vorhandene [119] Wärmemenge nicht von der Anordnung abhängig sei. Die erste giebt durch Integration:

$$X = T\,\text{Const.}$$

und ist nichts anderes als das *Clausius*'sche Gesetz, da X die Wärmemenge ist, welche bei einer Aenderung von x um dx in Arbeit verwandelt wird. (Vgl. *Clausius* Abhandlungen I, 264.) Dies ist der Zusammenhang, auf welchen ich bei einer anderen Gelegenheit hingewiesen habe. (Berichte d. deutschen chem. Ges. 2, 726.)

den die Atome zurückzulegen haben, bleibt derselbe, und die inneren Kräfte hängen bei der gleichen Entfernung der Atome nicht von der Temperatur ab. Streng genommen können sich freilich diese Kräfte ändern, weil man durch den äusseren Druck nicht vollständig jede Anordnungsänderung verhindern kann, aber man wird die Temperaturänderung δT immer so klein nehmen können, dass die innere Arbeit merklich gleich bleibt. Die Zunahme der Gesammtarbeit rührt dann allein von der Zunahme der äusseren Arbeit her. Bezeichnet man diese Arbeit gegen den äusseren Druck mit E und mit δE ihre Zunahme für δT, so ist demnach:

$$W = E + J \quad \text{und:} \quad \delta W = \delta E.$$

[**120**] Dadurch geht die Gleichung (2) über in:

$$W = E + J = T \frac{\delta E}{\delta T}.^{3)} \tag{3}$$

10. Wir werden es nun mit solchen Zustandsänderungen zu thun haben, die von Gasbildung begleitet sind. Wir denken uns deshalb den Körper in einen Cylinder mit beweglichem Stempel eingeschlossen und den Druck hervorgebracht durch Gewichte, die auf den Stempel gelegt werden. Um den Druck zu erzeugen, welcher bei der Temperatur T eben noch überwunden werden kann, soll die Flächeneinheit des Stempels mit p Gewichtseinheiten belastet sein; ist die Oberfläche des Stempels f, so wird bei einer Volumvermehrung das Gewicht pf um eine gewisse Höhe h gehoben werden. Dabei ist die äussere Arbeit:

$$E = pfh = p\delta v,$$

wenn hf, die Zunahme des Volumens bei der Zustandsänderung, mit δv bezeichnet wird. Bedeutet nun $p + \delta p$ den entsprechenden Druck bei der Temperatur $T + \delta T$, so ist:

$$E + \delta E = (p + \delta p)\delta v$$

und folglich:

$$\delta E = \delta p \cdot \delta v.$$

11. Mit diesen Werthen für E aus δE wird die Gleichung (3):

$$W = p\delta v + J = T \frac{\delta p}{\delta T} \delta v \tag{I}$$

und folglich die innere Arbeit:

$$J = \left(T\frac{\delta p}{\delta T} - p\right)\delta v . \qquad \text{II}$$

Dann muss für $\frac{\delta p}{\delta T}$, um die Gleichung vollständig streng zu machen, der Differentialquotient des Druckes nach der Temperatur $\frac{dp}{dT}$ gesetzt werden, weil, wie schon bemerkt, die Gleichung um so genauer gilt, je kleiner δT ist, am genauesten also für eine unendlich kleine Temperaturzunahme.

Wir können die innere Arbeit nur messen durch die Wärmemenge, welche zu derselben verbraucht wird, und [121] bringen deshalb die Gleichungen in eine anwendbare Gestalt durch Multiplikation mit dem calorischen Aequivalent der Arbeit $= A$. Wir erhalten so:

$$Q = A T \frac{dp}{dT} \delta v \qquad \text{III}$$

$$Q_J = A\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)\delta v . \qquad \text{IV}$$

Q ist die Wärmemenge, welche bei der Zustandsänderung in Arbeit verwandelt wird. Es stellt aber zugleich die gesammte Wärmemenge dar, welche überhaupt aufgenommen worden, wenn unserer Voraussetzung gemäss die in dem Körper enthaltene lebendige Kraft der Wärmebewegung sich bei der Zustandsänderung nicht verändert hat.

Das höchst merkwürdige Resultat der mechanischen Wärmetheorie, zu welchem wir gelangt sind, sagt in Worten: Wenn man für einen Körper die Volumenzunahme bei irgend einer durch die Wärme hervorgebrachten Zustandsänderung kennt, ferner den Druck, welcher bei verschiedenen Temperaturen bei der Zustandsänderung eben noch überwunden werden kann, so dass die äussere Arbeit bestimmt ist, so lässt sich mit Hilfe des *Clausius*'schen Gesetzes auch die innere Arbeit und die bei der Zustandsänderung verbrauchte Wärmemenge berechnen*).

12. Wenn wir das Gesetz zunächst auf permanente Gase anwenden, so ergiebt sich der Grund, aus welchem der Null-

*) Ueber die Ableitung dieses Resultates aus der gewöhnlichen Form des zweiten Hauptsatzes vgl. *Kirchhoff*, Pogg. Ann. 103, 177.

punkt der absoluten Temperatur auf — 273° C. gelegt wird. Es widersetzen sich der Ausdehnung eines Gases erfahrungsgemäss keine inneren Kräfte; die innere Arbeit ist daher gleich 0, und man hat für eine kleine Volumenzunahme, durch welche der Druck nicht merklich geändert wird, nach Gleichung II:

$$J = \left(T\frac{\delta p}{\delta T} - p\right)\delta v = 0,$$

[**122**] d. h. es muss:

$$T\frac{\delta p}{\delta T} = p$$

sein. Die Ausdehnung soll bei 0° geschehen. Es wird dann, wenn p der Anfangsdruck ist, nach dem *Mariotte*'schen Gesetz der Druck bei einer um δT höheren Temperatur:

$$p + \delta p = p(1 + \alpha \cdot \delta T),$$

worin α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase 0,003665 oder $\frac{1}{273}$ bedeutet. Daraus berechnet sich:

$$\frac{\delta p}{\delta T} = p \cdot \alpha,$$

und es wird die obige Gleichung:

$$Tp\alpha = p,$$

also $T\alpha = 1$ und mit dem Werth von α:

$$T = 273,$$

d. h. die absolute Temperatur, welche 0° entspricht, ist 273°, und bei — 273° C. liegt deshalb der Nullpunkt der absoluten Temperatur.

13. Die numerische Rechnung lässt sich sehr leicht ausführen für die Verdampfung von Flüssigkeiten. Für p ist dabei die Spannkraft des Dampfes zu setzen; da dieselbe bei constanter Temperatur constant bleibt, so ist die äussere Arbeit für die Verdampfung einer Gewichtseinheit:

$$E = p(s - \sigma),$$

wenn s und σ das Volumen der Gewichtseinheit des Dampfes und der Flüssigkeit bezeichnen.

Als Einheiten der Länge und des Gewichtes sind das Meter und das Kilogramm zu nehmen, da das calorische

Aequivalent der Arbeit in diesen Einheiten ausgedrückt ist. Es ist:

$$A = \frac{1}{424} \text{ Cal.},$$

[**123**] d. h. die Wärmemenge, welche zu der Arbeit hinreicht, ein Kilogramm um einen Meter zu heben, könnte ein Kilogramm Wasser um $\frac{1}{424}$ ° C. erwärmen.

Die Verdampfungswärme des Wassers bei 25°, die wir weiter unten gebrauchen werden, lässt sich z. B. aus folgenden Daten berechnen.

Es ist das Volum von 1 Kilogr. Wasser bei 25° $\sigma = 0{,}001$ Cub.-Meter, und das Volum von 1 Kilogr. Dampf bei 25° und 23,55^{mm} Spannung, wenn die Dampfdichte = 0,622 ist, $s = 43{,}794$ Cub.-Meter, also $\delta v = s - \sigma = 43{,}793$ Cub.-Meter. Die Spannung von 23,55^{mm} Quecksilberhöhe entspricht per Quadratmeter einem Gewicht $p = 320{,}2$ K°; wenn das Wasser unter diesem Drucke verdampft, ist deshalb die äussere Arbeit $p\delta v = 14022$ Kilogr.-Meter. Dazu wird die Wärmemenge verbraucht = 33,1 Cal. $\frac{dp}{dT}$ ist nach *Regnault* bei 25° = 1,402^{mm} oder 19,06 K°; da weiter $T = 273 + 25 = 298$ ist, so wird die Gesammtarbeit $W = T\,\delta v \frac{dp}{dT} = 248\,734$ Kilogr.-Meter, und die Verdampfungswärme $Q = 586{,}7$ Cal., wovon für innere Arbeit $Q - 33{,}1 = Q_J$; $= 553{,}6$ Cal. verbraucht werden.

Die Verdampfungswärme ergiebt sich nach dieser Rechnung zu 586,7 Cal.; *Regnault* fand für dieselbe bei 25° durch calorimetrische Versuche 589,1 Cal., in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe.

14. Die Rechnung ist nicht mehr so einfach, wenn sich der Druck mit der fortschreitenden Zustandsänderung bei gleichbleibender Temperatur verändert. Während die Spannkraft des Wasserdampfes bis zur vollständigen Verdampfung gleich bleibt, nimmt z. B. die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung fortwährend ab, wenn Ammoniak ausgetrieben wird. Die Gleichung III gilt daher nur für den Austritt einer so kleinen Menge Ammoniak, dass man die Aenderung des Druckes durch dieselbe vernachlässigen kann. Die ganze Absorptionswärme stellt sich dann als eine Summe [**124**] sehr kleiner Wärmemengen dar und kann nur mit Hilfe der Integralrechnung wirklich ausgerechnet werden.

Bei den Zersetzungen chemischer Verbindungen nach festen Verhältnissen, von welchen jetzt die Rede sein soll, findet eine

solche Aenderung des Druckes nicht statt. Die Zersetzungstension ist nur von der Temperatur abhängig, nicht von dem Grade der Zersetzung; die Berechnung der Zersetzungswärme und der inneren Arbeit ist daher leicht ausführbar.

15. Der Salmiak erleidet bekanntlich bei der Verdampfung gleichzeitig eine Zersetzung durch die Wärme; die Dichte seines Dampfes ist nahezu gleich der eines Gemisches von Chlorwasserstoff und Ammoniak (= 0,925). Das Volumen von 1 Kilogr. Salmiakdampf ist deshalb bei der Temperatur t^0 C. und dem Druck p^{mm}:

$$s = \frac{1}{0,925 \cdot 1,293} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{p} \text{ *)}.$$

Das Volum des festen Salmiaks ist gegen das Volum des Dampfes verschwindend klein, so dass man ohne grossen Fehler s für δv setzen kann. Die Tension des Salmiakdampfes bestimmte ich durch Versuche, die an einem anderen Orte**) beschrieben sind. Es ist dort gezeigt, dass sich dieselbe in ihrem Zusammenhange mit der Temperatur durch dieselbe Interpolationsformel darstellen lässt, welche auch die Spannungscurve aller anderen bis jetzt untersuchten Körper wiedergiebt. Es ist:

$$\lg p = a + b\alpha^{\tau};$$

wenn man setzt:

$$a = 5,15790; \quad b = -3,34598; \quad \lg \alpha = 0,9979266 - 1; \text{ }^{4)}$$
$$\tau = t - 258,5^0.$$

Die Werthe von p und von $\frac{dp}{dT}$, welche diese Formel [125] liefert, stelle ich mit der daraus berechneten Verdampfungswärme für einige Temperaturen in der folgenden Tabelle zusammen:

t	p	$\frac{dp}{dT}$	Q
340°	778,1^{mm}	19,39^{mm}	698,9 Cal.
300	259,5	7,83	739,1 »
260	68,7	2,51	774,1 »
220	13,7	0,61	801,6 »

*) 1,293 Kilogr. wiegt 1 Cub.-Meter Luft bei 0° und 760^{mm}.
**) Berichte der deutschen chem. Ges. 2, 137.[5]

Ob die Verdampfungswärme sich wirklich mit der Temperatur ändert, oder ob die Veränderlichkeit nur eine scheinbare ist, herrührend von der Ungenauigkeit der Grundlagen der Rechnung, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls stimmen die direct gefundenen Werthe in genügender Weise mit den berechneten überein. *Marignac* fand Q zwischen 818 und 617 Cal.[6]), im Mittel 706 Cal.

16. Von *Debray* *) rühren einige Versuche über die Tension des Wasserdampfes aus Krystallwasserverbindungen, namentlich aus dem phosphorsauren Natron, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, welche eine Berechnung der Wärmemenge gestatten, die bei der Bindung des Krystallwassers frei wird[7]). *Debray* fand, dass die Tension des Wasserdampfes bei dem genannten Salze plötzlich kleiner wird, wenn von den 12 Mol. Krystallwasser 5 hinweggenommen worden sind. Die ersten 7 Mol. scheinen mit grösserer Kraft festgehalten zu werden und müssen demgemäss bei ihrer Bindung auch eine grössere Wärmemenge entwickeln.

Durch graphische Interpolation leiten sich aus den Zahlen von *Debray* die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Werthe von p und $\frac{dp}{dT}$ ab. Es ist:

[**126**]

	für $Na_2HPO_4 + 7H_2O$	$(Na_2HPO_4 + 7H_2O) + 5H_2O$.
bei 25° Die Tension des Krystallwassers $p =$	13,2	$18{,}6^{mm}$
$\frac{dp}{dT}$ 8) $=$	1,105	$1{,}275^{mm}$
oder per Quadratmeter $=$	15,02	17,33 K°.
Das Volum von 1 K° Wasserdampf bei 25° und p^{mm} Druck $s =$	78,10	55,44 Cub.-Meter.
Die Wärmemenge, die bei der Verdampfung von 1 K° Wasser aus dem betreffenden Salz verbraucht wird: $Q =$	824,5	675,3 Cal.

Dabei ist $\delta v = s$ gesetzt, da sich das Volum des Salzes durch den Austritt des Wassers nur verschwindend wenig ändert.

*) Compt. rend. 46, 194.

17. Es werden diese Wärmemengen Q verbraucht, um bei 25° ein K° Wasser aus der Verbindung zu befreien und in s Cub.-Met. Dampf von dem Drucke p zu verwandeln, und dieselben Wärmemengen müssen frei werden, wenn das Wasser aus jenem Zustand in die Verbindung übergeführt wird. Um nun zu finden, wie viel Wärme bei der Aufnahme des Krystallwassers als flüssiges Wasser sich entwickelt, ist zu beachten, dass diese Wärmemenge ganz unabhängig ist von der Art, wie die Vereinigung geschieht. Welche Reihe von Processen wir auch mit den beiden Körpern vornehmen mögen, wenn im Anfang flüssiges Wasser und Salz getrennt und am Ende die Krystallwasserverbindung vorhanden ist, so ist auch im ganzen immer dieselbe Wassermenge frei geworden. Es muss deshalb die Wärme, welche bei der directen Vereinigung von flüssigem Wasser mit dem Salz auftritt, gleich sein der Wärme, welche nach obiger Rechnung frei wird, wenn sich das Wasser als Dampf von 25° und p^{mm} Druck mit dem Salz verbindet, weniger der Wärmemenge, die man aufwenden muss, um das Wasser in jenen Zustand zu bringen. Die letztere Wärmemenge setzt sich noch aus zwei Theilen zusammen: Aus der Verdampfungs-[**127**]wärme des Wassers bei 25°, die nach *Regnault* 589,1 Cal. beträgt; durch diese wird 1 K° flüssiges Wasser in 43,78 Cub.-Met. Dampf von 25° und 23,55^{mm} Spannung verwandelt; dazu kommt noch die Wärmemenge, welche nöthig ist, um dieses Volum auf s Cub.-Met. zu vergrössern. Bei dieser Ausdehnung ist keine innere Arbeit zu leisten, da sich der Wasserdampf in solcher Verdünnung wie ein permanentes Gas verhält. Die äussere Arbeit aber lässt sich aus dem *Mariotte*'schen Gesetze berechnen; sie findet sich für unseren Zweck genau genug unter der Annahme, dass die ganze Ausdehnung unter einem Drucke stattfindet, gleich dem Mittel aus dem Anfangs- und Enddruck. Sie ist gleich dem Product aus diesem Druck in die Volumenvermehrung. Die entsprechenden Wärmemengen sind:

für	$(Na_2HPO_4 + 7H_2O)$	$(Na_2HPO_4 + 7H_2O) + 5H_2O$
	20,2	7,9 Cal.,

so dass im ganzen von Q abgezogen werden muss

609,3	597,0 Cal.

Als Verbindungswärme für 1 K° Krystallwasser bleibt demnach

215,2	78,3 Cal.

und für

1 Mol. H_2O	3873,6	1409,4 Cal.[9])

Jedes der ersten 7 Mol. entwickelt daher mehr als doppelt so viel Wärme, als eines der 5 letzten. Leider liegen bis jetzt noch keine directen calorimetrischen Bestimmungen vor, durch welche sich diese Resultate controliren lassen.

18. Endlich soll noch die Zersetzung des kohlensauren Kalks untersucht werden. Die Tension der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalke ist, wie auch *Debray* *) gezeigt hat, ebenfalls nur von der Temperatur und nicht von dem Grade der Zersetzung abhängig. *Debray* fand dieselbe

bei 1040°	520^{mm}
bei 860	85
und bei 440	unmerklich.

[**128**] Leider lässt sich aus diesen Zahlen ein Differentialquotient nicht ableiten. Doch sieht man, dass die Spannungscurve auch hier eine Gestalt hat, welche sich durch die schon erwähnte Formel:

$$\lg p = a + b\alpha^{\tau} \tag{1}$$

wird wiedergeben lassen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich sowohl die Constanten jener Formel (also die Tensionen für beliebige Temperaturen), als auch die Zersetzungswärme mit grosser Annäherung berechnen. Ich will diese Berechnung hier durchführen, weil durch den interessanten Vorschlag *Lamy*'s **), die Zersetzungstension des kohlensauren Kalks zu thermometrischen Bestimmungen bei hohen Temperaturen zu verwenden, die fragliche Spannungscurve ein praktisches Interesse gewonnen hat.

19. Setzt man in jener Formel $\tau = t - 860$ und bezeichnet die beiden Werthe von $\lg p$ für 860° mit y_1 und für 1040° mit y_2, so hat man zur Bestimmung der Constanten zunächst die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= a + b\,, \\ y_2 &= a + b\alpha^{180}\,, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

woraus sich

$$b = \frac{y_2 - y_1}{\alpha^{180} - 1}\,; \tag{3}$$

und

$$a = y_1 - b$$

*) Compt. rend. 44, 603.
**) Vergl. Berichte der deutschen chem. Ges. 2, 556, 615.

ergeben. Differenzirt man die ursprüngliche Gleichung nach t[10]), so erhält man:

$$\frac{dp}{dt} = pK^2 b \lg \alpha \cdot \alpha^{\tau} \; {}^{*}). \tag{4}$$

Werden dann die den beiden Beobachtungen entsprechenden Werthe, die auch ferner durch Indices unterschieden werden sollen, eingesetzt, so ergiebt sich:

[129]

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= p_1 K^2 b \lg \alpha\,; \\ \frac{dp_2}{dt} &= p_2 K^2 b \lg \alpha \cdot \alpha^{180}; \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

und durch Division:

$$\frac{\dfrac{dp_2}{dt}}{\dfrac{dp_1}{dt_1}} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \alpha^{180}. \tag{6}$$

Das Verhältniss der Differentialquotienten, auf welches die Unbekannte α dadurch zurückgeführt ist, bestimmt sich aber zugleich mit der Zersetzungswärme Q aus den beiden Gleichungen, die der Gleichung III für die beiden Beobachtungstemperaturen entsprechen. Für δv kann man das Volum der entstandenen Kohlensäure setzen, da das Volum der festen Substanz durch den Austritt der Kohlensäure verschwindend wenig geändert wird. Ist nun s_0 das Volum von 1 Kilogramm Kohlensäure bei 0° C. und 760^{mm}, so ist

$$\delta v = s_0 \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p}\,; \tag{7}$$

und mit der schon gebrauchten Bezeichnung:

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= A s_0 \frac{760}{273} \cdot \frac{T_1^2}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dt}\,, \\ Q_2 &= A s_0 \frac{760}{273} \cdot \frac{T_2^2}{p_2} \cdot \frac{dp_2}{dt}\,, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

---

*) K bedeutet die Zahl 2,30258, den log. nat. von 10.

dividirt man die zweite Gleichung durch die erste, so findet sich mit Rücksicht auf (6):

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^2}{T_1^2} \cdot \alpha^{180}.$$

Nimmt man nun an, dass sich zwischen 860 und 1040° die Zersetzungswärme nur wenig ändert, so kann man näherungsweise das Verhältniss $\frac{Q_2}{Q_1}$ gleich 1 setzen. Dadurch wird:

$$\alpha^{180} = \frac{T_1^2}{T_2^2};$$

[**130**] und es sind nun alle Constanten bestimmt. Von dem Ergebniss der numerischen Rechnung sei folgendes angeführt. Die Constanten zu der Formel (1) sind für kohlensauren Kalk: $\tau = t - 860$; $a = 3,99377$; $b = -2,06435$; $\lg \alpha = 0,9988426 - 1$[11]. Damit berechnen sich z. B. die folgenden Tensionen:

t^0	p	t^0	p
860	85	1010	407
890	122	1040	520
920	172	1070	651
950	234	1100	803
980	312	1130	976.

Man überzeugt sich leicht, dass, wenn auch α[12] sich in gewissen Grenzen mit der Temperatur ändert, die Spannungscurve doch wesentlich ihre Gestalt beibehält. Es wäre z. B. für $\frac{Q_2}{Q_1} = 0,9$ bei 950° $p = 240$ statt 234^{mm}. Die Zahlen in der Tabelle haben deshalb nahezu dieselbe Genauigkeit wie die Beobachtungen von *Debray* selbst, und sind deshalb wohl verwendbar zu thermometrischen Bestimmungen mit Hilfe des *Lamy*'schen Pyrometers, solange die Spannungscurve des kohlensauren Kalks nicht durch directe Beobachtungen vollständiger bestimmt ist.

20. Die Zersetzungswärme selbst berechnet sich zu 270 Cal. für 1 K° $CaCO_3$. *Favre* und *Silbermann* fanden 308,1 Cal. bei der Zersetzung durch Glühen und 373,5 Cal. indirect durch Auflösen in HCl[13]. Diese Zahlen geben die Wärmemenge, welche frei geworden, nachdem Kalk und Kohlensäure wieder die

gewöhnliche Temperatur angenommen haben. Um deshalb mit denselben die berechnete Zahl vergleichen zu können, müsste zu dieser die Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 K° kohlensauren Kalk auf 860° zu erhitzen, addirt, und diejenige, welche bei der Abkühlung der entsprechenden Quantitäten Kalk und Kohlensäure frei wird, abgezogen werden. Aus diesem Umstand erklärt sich [131] wohl ein Theil der Differenz, die überdies kaum grösser ist, als der Unterschied der von *Favre* und *Silbermann* selbst bestimmten Zahlen.

21. Diese Beispiele müssen genügen, um die Anwendung der entwickelten Sätze der mechanischen Wärmetheorie zu zeigen, da weiter keine ausreichenden experimentellen Daten vorliegen. Eine Anwendung der Formeln ist aber jedenfalls noch in sehr vielen anderen Fällen möglich. Wo wir eine chemische Zersetzung, die von Volumenänderung begleitet ist, nach Willkür bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen lassen können, muss sich aus der äusseren Arbeit die Zersetzungswärme und die Arbeit gegen innere Kräfte berechnen lassen; denn die Gleichung III gilt für jede solche Zustandsänderung. Sieht man in dieser Gleichung T als abhängige Veränderliche an, so sagt sie aber, dass die Zersetzungstemperatur sich immer durch Druck verändern lässt, wenn Volumenänderung stattfindet; sie giebt geradezu die Zunahme der Zersetzungstemperatur dT für eine bestimmte Druckvermehrung dp, wenn man wie in folgender Weise schreibt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{A \cdot T \cdot \delta v}{Q}.$$

22. Dabei ist nur die eine Voraussetzung gemacht, dass die Wärme die einzige Ursache der Zersetzung sei; dass also durch Abkühlung (Verminderung der wirksamen Kraft der Wärme) bei constantem Druck oder durch Druckvermehrung bei constanter Temperatur die Verbindung wieder hergestellt werden kann. Es darf nicht nach der Wirkung der Wärme eine Wirkung chemischer Kräfte stattfinden, welche die Zersetzungsproducte unfähig macht, sich wieder zu vereinigen; denn eine solche chemische Wirkung kann erfahrungsgemäss durch den äusseren Druck nicht verhindert werden.

Die Sauerstoffentwickelung aus chlorsaurem Kalium ist z. B. eine der vielen Zersetzungen, auf welche trotz der grossen [132] Volumenvermehrung die Gleichung III nicht anwendbar ist. Man hat es dabei in der That nicht mit einer reinen

Wirkung der Wärme zu thun, sondern mit einer chemischen Reaction, die aus irgend welchem Grunde erst bei höherer Temperatur beginnt; es zeigt sich dies deutlich daraus, dass der Vorgang nicht von einer Wärmeaufnahme, sondern von einer erheblichen Wärmeentwickelung begleitet ist. Man überzeugt sich überdies leicht durch den Versuch, dass schon bei der Temperatur, bei welcher die Sauerstoffentwickelung beginnt, bedeutende Druckkräfte die Reaction nicht hindern, geschweige denn umkehren können.

Man nennt Verbindungen, welche schon bei niedrigen Temperaturen in Atomgruppen zerfallen, die auch für sich bestehen können, häufig moleculare Verbindungen. Wollte man diese Benennung in consequenter Weise auf jede Verbindung anwenden, wenn sie unter gewissen Bedingungen jene Eigenschaft bot, so liessen sich damit die Fälle kurz bezeichnen, auf welche die Gleichung III Anwendung findet. Bei allen chemischen Verbindungen, welche durch die Wirkung der Wärme vor der wirklichen Zersetzung in moleculare Verbindungen übergehen, ist die Zersetzungstemperatur vom Druck abhängig, und es lässt sich die bei ihrer Zersetzung verbrauchte Wärme mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie berechnen.

Heidelberg, im April 1870.



Theorie der Dissociation.

(Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 170. 1873. S. 192—210, eingelaufen den 11. October 1873.)

Das Charakteristische der Dissociationserscheinungen besteht darin, dass eine Reaction, bei welcher die Wärme die chemischen Kräfte zu überwinden hat, sich nur über einen Theil einer Masse erstreckt, obgleich diese in allen Theilen allen Einflüssen gleichmässig unterworfen ist. Ueber jenen Theil hinaus behalten die chemischen Kräfte, unter deren Wirkung allein sich die Reaction im entgegengesetzten Sinne vollziehen kann, die Oberhand. Es giebt aber bei solchen Reactionen einen Grenzzustand, welchem sich das betreffende Molecularsystem nähert, wie auch sein Anfangszustand gewesen sein mag, und wenn derselbe erzielt ist, können weder durch die Wärme, noch durch die chemischen Kräfte weitere Veränderungen hervorgebracht werden, solange die äusseren Umstände dieselben bleiben.

Der Grad der Dissociation, d. h. die Grösse des Theiles, über welchen sich die Reaction bei dem Grenzzustand erstreckt, hängt von diesen äusseren Umständen ab, namentlich von der Temperatur, vom Druck und Volumen, von den relativen Mengen [**193**] der reagirenden Körper u. s. w., und zwar sind diese verschiedenen Factoren von verschiedenem Einfluss je nach der Natur und dem Aggregatzustand der betreffenden Stoffe.

Eine vollständige Theorie der Dissociation hätte zu erklären, wie überhaupt ein solcher Gleichgewichtszustand vor vollendeter Reaction möglich ist, und welche Umstände im einzelnen Falle den Grund der Dissociation beeinflussen können. Die Grundzüge einer solchen Theorie glaube ich im Folgenden darlegen zu können.

W. Thomson hat zuerst auf eine Consequenz aus den Lehren der mechanischen Wärmetheorie aufmerksam gemacht*), nach welcher die ganze Welt durch die Gesammtheit aller Naturprozesse fortwährend einem Grenzzustande zugeführt wird, bei welchem, wenn er erreicht, jede weitere Veränderung unmöglich ist. Ruhe und Tod herrschen dann überall, das Ende der Welt ist gekommen.

*Clausius***) hat diese Folgerung in eine mathematische Form zu bringen gewusst, indem er eine Grösse bildete, die Entropie, welche bei allen Veränderungen in der Natur stets vergrössert wird, die aber durch keine bekannte Naturkraft kleiner gemacht werden kann. Der Grenzzustand ist daher erreicht, wenn die Entropie der Welt so gross als möglich geworden ist. Es können dann nur noch solche Vorgänge stattfinden, bei welchen die Entropie constant bleibt, z. B. stationäre Bewegungen, wie wir sie den kleinsten Theilchen eines Körpers von constanter Temperatur zuschreiben.

Bei den Dissociationserscheinungen ist nach meiner Ansicht die Ursache des Grenzzustandes dieselbe, er tritt ein, wenn die Entropie so gross geworden, als es durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist. Unser [**194**] Problem ist daher gelöst, wenn man weiss, durch welche Umstände, und in welcher Weise die Entropie bei den betreffenden Vorgängen verändert wird.

Verfolgen wir die Entwickelungen von *Clausius*, so finden wir zunächst, dass die Entropie um so grösser wird, je mehr von der Energie der Welt die Form von Wärme angenommen hat, und je niedriger die Temperatur dieser Wärme ist.

Wenn bei der absoluten Temperatur T die Wärmemenge Q, z. B. aus mechanischer Arbeit oder chemischer Spannkraft erzeugt wird, so vermehrt sich die Entropie um $\frac{Q}{T}$. Der umgekehrte Vorgang entspricht einer eben so grossen Verminderung der Entropie und darf daher, wenn im ganzen die Entropie nicht abnehmen soll, niemals stattfinden ohne gleichzeitige gleich grosse oder grössere Vermehrung derselben.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, dass die Entropie auch vermehrt wird, wenn die Wärmemenge Q einem Körper

*) Phil. Mag. (4), 4, 304.
**) Abhandlungensammlung II, 34.

von der Temperatur T entzogen und auf einen anderen von der niedrigeren Temperatur T' übertragen wird, denn es ist $\frac{Q}{T} < \frac{Q}{T'}$ [14]) wenn $T > T'$, und so ergiebt sich der bekannte sogenannte *Carnot*'sche Satz, dass Wärme nicht in Arbeit verwandelt werden kann, ohne dass gleichzeitig Wärme von einem heisseren auf einen kälteren Körper übertragen wird.

Dieser Satz gilt aber nur für die Erzeugung von mechanischer Arbeit durch sogenannte Kreisprocesse, d. h. durch Vorgänge, bei welchen alle betheiligten Stoffe wieder in ihren Anfangszustand zurückkehren; denn die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit oder chemische Spannkraft geschieht immer zunächst*) dadurch, dass die Wärme die Anordnung der Theilchen irgend eines Körpers ändert und dabei [**195**] die inneren und äusseren Kräfte, welche sich dieser Aenderung widersetzen, überwindet, ohne dass damit ein Wärmeübergang, wie er in dem *Carnot*'schen Satze gemeint ist, verbunden wäre.

Die Verminderung der Entropie, welche der Verwandlung von Wärme in Spannkraft entspricht, ist in solchem Falle nur von einer Aenderung der Anordnung der Theilchen des betreffenden Körpers begleitet, und daraus ersieht man, dass die Entropie auch von dieser Anordnung abhängen muss. Sie wird vermehrt durch jede solche Anordnungsänderung, bei welcher die Wärme Arbeit leisten kann, und zwar mindestens um so viel, dass die gleichzeitige Verminderung ausgeglichen wird.

*Clausius***) hat die Anordnung der Theilchen eines Körpers durch Mass und Zahl ausgedrückt, indem er eine Grösse einführte, die Disgregation, welche von der Anordnung abhängt und angiebt, wie gross die Entropie ist, die einer bestimmten Anordnung entspricht. Bezüglich der Art dieser Grössenbestimmung muss auf die betreffende Abhandlung verwiesen werden.

Diejenigen Anordnungsänderungen, welche einer Disgregationsvermehrung entsprechen, sind daran leicht kenntlich, dass sie wie jeder Vorgang, bei welchem die Entropie zunimmt, von selbst, ohne jede begleitende Veränderung stattfinden können. Eine Disgregationsverminderung dagegen ist nur möglich, wenn gleichzeitig die Entropie vermehrt wird, z. B. durch Verwand-

---

*) A. a. O. I, 247.
**) A. a. O. 248.

lung von mechanischer Arbeit oder chemischer Spannung in Wärme.

Die Disgregation wird vermehrt beim Schmelzen und Verdampfen, bei der Zersetzung chemischer Verbindungen, sie [196] wird vermindert bei allen chemischen Vorgängen, welche unter Wärmeentwickelung vor sich gehen.

Aber auch bei derselben chemischen Zusammensetzung und demselben Agregatzustand können die Körper noch Disgregationsänderungen erleiden. Man erkennt an den angegebenen Merkmalen z. B., dass die Disgregation eines Gases zunimmt, wenn es ein grösseres Volum erfüllt. Bei constantem Volum aber ist sie constant und bleibt auch dieselbe, wenn ein zweites Gas in denselben Raum gebracht wird.

Die Disgregation einer Flüssigkeit ist, wie ihre Dichte, bei constanter Temperatur constant. Sie kann nur dadurch geändert werden, dass man sie mit anderen Flüssigkeiten mischt. Die Disgregation jedes der beiden Bestandtheile hängt dann von dem Mischungsverhältniss ab.

Die Disgregation eines festen Körpers endlich ändert sich durch Beimischung anderer fester Körper nicht. Sie kann bei constanter Temperatur für denselben Körper nur in allotropen Modificationen verschieden sein. Man sieht, dass der Aggregatzustand wesentliche Unterschiede bedingt, welche sich auch bei den Dissociationserscheinungen fühlbar machen.

Im Allgemeinen, wenige Ausnahmefälle abgerechnet*), nimmt die Disgregation eines Körpers zu, wenn sich seine Atome oder Molecüle von einander entfernen. Man kann sich daher jetzt ein Bild von dem Wesen des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation machen. Man sieht nämlich, dass der Dissociationsvorgang sich in eine Reihe von Vorgängen zerlegen lässt, durch welche die Entropie theils vermehrt, theils vermindert wird. Fassen wir einen bestimmten Fall in's Auge, z. B. die Zersetzung eines gasförmigen Körpers in gasförmige Bestandtheile bei constantem Volum, so wird dabei die Entropie [197]

1) durch den Verbrauch von Wärme zu chemischer Arbeit vermindert;

2) durch die Entfernung der Atome der zersetzten Molecüle von einander vermehrt;

3) durch das Auseinanderrücken der übrigen unzersetzten

---

*) Siehe *Clausius*, a. a. O. 250.

Molecüle, die noch denselben Raum gleichmässig erfüllen müssen, vermehrt;

4) und 5) vermindert dadurch, dass die Zahl der Molecüle der beiden Zersetzungsproducte zunimmt und diese näher aneinander gedrängt werden.

Die Entropie wird nun am grössten sein, wenn möglichst viel Molecüle zersetzt, aber möglichst wenig Wärme verbraucht, und wenn ausserdem die Molecüle jedes der drei Gase möglichst weit von einander entfernt sind. Dies kann im Allgemeinen nicht bei vollständiger Zersetzung der Fall sein, daher wird nur ein Theil zersetzt.

Eine Reaction, welcher Art sie auch sei, kann nur beginnen und sich fortsetzen, wenn die gesammte Zunahme, welche die Entropie durch die einzelnen Vorgänge erleidet, die gleichzeitige Abnahme überwiegt, denn wie wir wissen, kann im ganzen die Entropie nicht abnehmen. Die Reaction muss daher aufhören in dem Augenblick, in welchem die Abnahme grösser werden will als die Zunahme, d. h. in dem Augenblick, in welchem die Gesammtzunahme gleich Null ist. So kommt man zu dem mathematischen Ausdruck für die Bedingung des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation. Es muss $\delta S = o$ sein, wenn S die Entropie des Systems bedeutet. Diese Gleichung enthält die ganze Theorie der Dissociation. Sie sagt aus, dass im allgemeinen der Grad der Dissociation von all den Umständen abhängt, welche die Entropie des Systems bestimmen. Um aus derselben weitere Schlüsse ziehen zu können, muss man ihr freilich eine andere Gestalt geben.

[**198**] Sei zu diesem Zweck x die relative Menge, in Moleculargewichten ausgedrückt, eines Körpers, der sich bei der Reaction entweder für sich zerlegt oder sich mit anderen umsetzt. Dieses x kann dann als Mass für den Grad der Dissociation dienen, und alle anderen Grössen, die sich durch die Reaction ändern, also auch die Entropie des Systems, müssen als Functionen von x betrachtet werden. Man kann daher die Bedingung des Gleichgewichts schreiben:

$$\delta S = \frac{dS}{dx}\,\delta x = 0, \quad \text{oder:} \quad \frac{dS}{dx} = 0.$$

Sei ferner Q die Wärmemenge, welche verbraucht werden müsste, um unter den augenblicklichen Umständen ein Moleculargewicht des Körpers vollständig umzusetzen, dann ist zur Vollendung der Reaction noch die Wärmemenge Qx nöthig,

welche bei Berechnung der Entropie herangezogen werden muss. Ist T die absolute Temperatur und Z die Disgregation des Systems, so ist

$$S = \frac{Qx}{T} + Z;$$

und wenn Gleichgewicht stattfinden soll, so muss sein:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T}\left(Q + x\frac{dQ}{dx}\right) + \frac{dZ}{dx} = 0.$$

Diese Gleichung soll nun für specielle Fälle weiter entwickelt werden, und zwar zunächst für den Fall, dass sich ein Körper in zwei andere zerlegt. Wenn ursprünglich ein Moleculargewicht dieses Körpers vorhanden war, und im gegebenen Augenblicke noch x unzersetzt sind, wenn ferner jedes Molecül desselben sich in r, resp. s Molecüle der Zersetzungsproducte spaltet, wenn endlich von einem der letzteren m Moleculargewichte überflüssig vorhanden waren, so sind die relativen Mengen der drei reagirenden Körper x, $r(1-x)+m$, $s(1-x)$, und man kann setzen:

$$Z = xZ_1 + (r(1-x)+m)Z_2 + s(1-x)Z_3;$$

wenn Z_1, Z_2, Z_3 die Disgregation je eines Moleculargewichts bedeutet.

[**199**] Sei nun erstens der sich zersetzende Körper und eines der Zersetzungsproducte fest, das zweite Zersetzungsproduct ein Gas, welches dem *Gay-Lussac-Mariotte*'schen Gesetze folgt. Z_1 und Z_2 sind dann von x unabhängig, und Z_3 hängt nur von dem Raume ab, welcher dem Gase zu Gebote steht, d. h. von der Dichte des Gases. Ist u das Volum eines Moleculargewichts desselben, so findet man nach *Clausius*:

$$Z_3 = Z_3' + AR\lg\frac{u}{u_0},$$

worin Z_3' die Disgregation derselben Gasmenge, wenn sie auf das Normalvolumen u_0 gebracht ist, R die Constante des *G.-M.* Gesetzes, auf ein Molecularvolumen bezogen, und A das calorische Aequivalent der Arbeit bedeuten. Wenn also p der Druck des Gases ist, so hat man:

$$up = RT.$$

Q besteht meistens, und so auch hier, aus zwei Theilen, aus der eigentlichen Zersetzungswärme q, die in chemische

Spannkraft verwandelt wird, und aus der bei Ueberwindung des Druckes p zur Erzeugung mechanischer Arbeit verbrauchten Wärmemenge, die $= Apu$ oder $= ART$ ist. Beide Theile sind von x unabhängig. Benutzt man diese Daten, so nimmt für den in Rede stehenden Fall unsere Hauptgleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{q}{T} - AR \lg \frac{u}{u_0} + C = 0;$$

darin ist $C = Z_1 - rZ_2 - sZ_3'$ die Aenderung, welche die Disgregation bei der Zersetzung erleiden würde, wenn das entwickelte Gas das Molecularvolumen u_0 hätte, also eine Grösse, die nicht mehr von x, sondern nur noch, wie auch q, von der Temperatur abhängt. Die Gleichung enthält daher nur die eine durch die Reaction veränderliche Grösse u, und sie sagt aus, dass u oder auch, da $up = RT$ ist, der Druck des Gases einen ganz bestimmten Werth haben muss, wenn Gleichgewicht stattfinden soll.

[**200**] Diese Folgerung bestätigt sich bekanntlich bei der Dissociation des kohlensauren Kalkes, der Verbindungen von Ammoniak mit den Chloriden und der Krystallwasserverbindungen. Nach den betreffenden Beobachtern (*Debray*, *Lamy*, *Isambert*) hängt der Druck des Gases über den festen Körpern, wie bei der Verdampfung von Flüssigkeiten, nur von der Temperatur ab, er ist dagegen unabhängig namentlich von dem Verhältniss, in welchem dem sich zersetzenden Körper das feste Zersetzungsproduct beigemischt ist*), wie es unsere Theorie im Allgemeinen verlangt.

Der Maximaldruck kann sich bei constanter Temperatur nur ändern, wenn aus irgend einem Grunde q und C verschiedene Werthe annehmen. Dies ist z. B. der Fall bei den zuletzt genannten Verbindungen, wenn ein bestimmter Theil des Wassers, resp. Ammoniaks frei gemacht ist, wahrscheinlich weil der Rest in anderer Weise gebunden ist.

Bei der Zerlegung des Arragonits könnten C und q auch andere Werthe haben als für Kalkspath, und daher auch die Spannung der Kohlensäure eine andere sein, wenn der Unterschied bei den hohen Temperaturen des Versuchs noch besteht. (Für die beiden Modificationen des Phosphors, ein Fall, für

---

*) *A. Weinhold*, Pogg. Ann. 149, 217 widerspricht diesen Beobachtungen.

welchen ganz ähnliche Betrachtungen gelten, ist die Verschiedenheit der Dampftension durch *Troost* und *Hautefeuille* nachgewiesen.)

Bei manchen Metallcarbonaten scheint nach *Joulin*'s Versuchen*) ein anderer Umstand den regelmässigen Verlauf der Dissociation zu stören. Die freien Oxyde erleiden durch die hohe Temperatur eine Veränderung, welche sie unfähig macht, die Kohlensäure bei der Abkühlung wieder aufzunehmen, [**201**] und es tritt deshalb nach und nach vollständige Zersetzung ein. Solche Fälle gehören nach unserer Definition nicht mehr zu den eigentlichen Dissociationserscheinungen.

Wenn man q und C, welche eigentlich von der Temperatur abhängen, in erster Annäherung als Constanten ansieht, so kommt man zu derselben Beziehung zwischen p und T, welche unter ähnlicher Voraussetzung auch für die Verdampfung einer Flüssigkeit gelten müsste und schon auf anderem Wege erhalten wurde**).

Bei dem zweiten zu betrachtenden Falle, der Zersetzung eines gasförmigen Körpers in gasförmige Bestandtheile, haben Z_1 und Z_2 dieselbe Form wie vorhin Z_3. Die Disgregationen in dem Gasgemisch summiren sich einfach wie die Partialdrucke der drei Gase.

Bei den hierher gehörigen Versuchen zersetzt sich ein Moleculargewicht des ersten Körpers in je ein Moleculargewicht der Zersetzungsproducte, und während der Zersetzung bleibt der Gesammtdruck constant. Unsere Hauptgleichung hat unter diesen Umständen folgende ziemlich complicirte Gestalt:

$$\frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2x}{2-x+m} - \lg\frac{1}{u_0}\cdot\frac{x}{(1-x+m)(1-x)}\right) + C = 0$$ [15]).

C bedeutet darin die Aenderung der Disgregation bei der Zersetzung eines Moleculargewichtes, wenn vor und nachher die Gase das Molecularvolum u_0 haben, und ist von T unabhängig, wenn das *G.*- und *M.*-Gesetz befolgt wird. Alle anderen Zeichen haben die frühere Bedeutung. Wenn man $m = 0$ setzt, so gilt die Gleichung für die bekannten Versuche von *Cahours* mit PCl_5 und von *Wurtz* mit $C_5H_{11}Br$. Der Grad der Dissociation, von welchem in bekannter Weise die Dampfdichte abhängt, muss danach eine Function von T allein sein,

*) Compt. rend. 76, 1588.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie. Suppl. 8, 125 ff. [16])

wie die Erfahrung bestätigt. Nimmt man wieder als erste [202] Annäherung C und q als constant an, so kann man sich durch die beigegebene Darstellung überzeugen, dass auch die Form der Function mit der Beobachtung übereinstimmt. (Vgl. Figur 2 und 3.)

Ich hebe hervor, dass der absolute Druck, bei welchem die Zersetzung stattfindet, in der Formel nicht vorkommt; daher muss die Curve für das Phosphorchlorid, deren Constanten aus den Versuchen von *Cahours* bei Atmosphärendruck entnommen

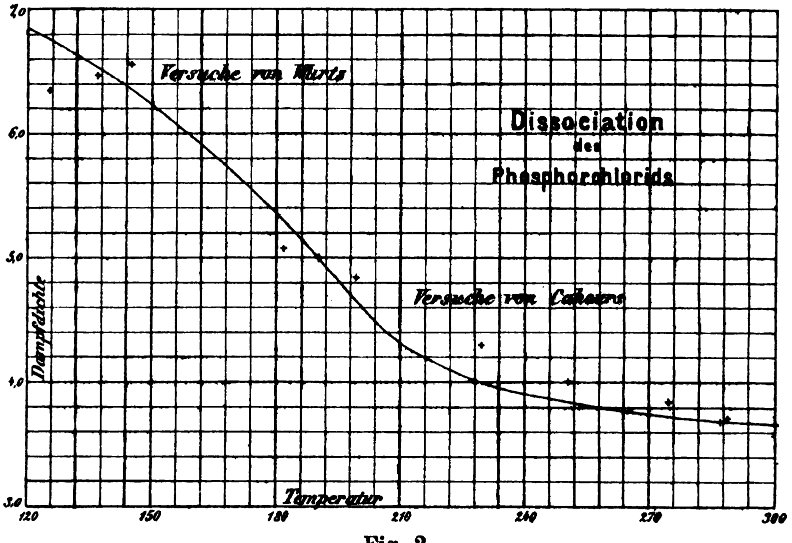


Fig. 2.

sind, auch gelten für die *Wurtz*'schen Beobachtungen bei niedrigeren Drucken *). Die Mittelwerthe sind in den Figuren zur Vergleichung eingetragen.

Wenn m nicht gleich Null ist, d. h. wenn eines der Zersetzungsproducte überschüssig beigemengt ist, so ergiebt sich bei gleicher Temperatur ein grösseres x. Der Grad der Dissociation wird durch »Massenwirkung« vermindert, ein Einfluss der um so geringer ist, je weiter schon die Zersetzung vorgeschritten, wie die folgende kleine Tabelle zeigt. Da man

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 6, 450.

die obige Gleichung nicht nach x auflösen kann, so sind darin die Temperaturen zusammengestellt, für welche x (und die Dampfdichte d) denselben Werth haben mit und ohne Beimischung:

m	x	d	t^0
0	0,99	7,13	67
0,5	0,99	7,13	213
0	0,027	3,65	300
0,5	0,027	3,65	322

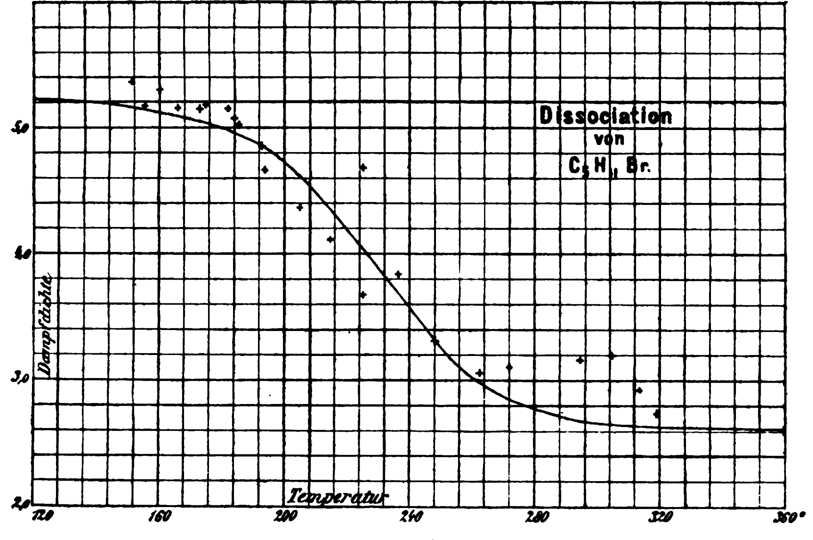


Fig. 3.

Bei den betreffenden *Wurtz*'schen Versuchen*) war immer mehr als 0,5 Moleculargewicht PCl_3 beigemischt und die Temperatur immer kleiner als 213°, und es fand sich die Dichte im Mittel 7,2.

Es muss hervorgehoben werden, dass eine Beimischung von Chlor nach der Theorie dieselbe Wirkung haben müsste. [**203**] Jedes der gasförmigen Zersetzungsproducte kann durch »Massenwirkung« den Grad der Dissociation ändern; feste

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 6, 451.

Zersetzungsproducte nicht, wie wir bei den vorher erwähnten Beispielen gesehen haben.

Dissociationserscheinungen sind nicht nur bei Zersetzungen, sondern auch bei Umsetzungen beobachtet. Ich habe bei einer anderen Gelegenheit*) darauf hingewiesen, wie man sich wohl den Mechanismus vorzustellen hat, durch welchen die Wärme dabei den chemischen Kräften entgegenwirkt. Nach meiner Ansicht ist die Wirkung der Wärme überall betheiligt, wo ein Gleichgewichtszustand beobachtet wird, der durch äussere Umstände willkürlich nach verschiedenen Richtungen abgeändert werden kann, und jedenfalls gilt für jedes System, welches ein solches Gleichgewicht zeigt, unsere Grundgleichung, weil die Ursache dieses Gleichgewichts keine andere sein kann, als dass die Entropie ein Maximum ist.

Es soll hier noch untersucht werden die Umsetzung von Wasserdampf mit Eisen, von Schwefelsäure mit Chlornatrium in Lösung und von kohlensaurem Kali in Lösung mit schwefelsaurem Baryt, für welche drei Reactionen ein solcher Gleichgewichtszustand vor vollständiger Umsetzung nachgewiesen und näher untersucht ist.

Seien $Z_1 Z_2 Z_3 Z_4$ die Disgregationen für je ein Moleculargewicht der reagirenden Körper. In dem ersten Beispiel haben dann Z_1 und Z_3, für Wasserdampf und Wasserstoff, die für Gase gegebene Form, während Z_2 und Z_4 sich auf feste Körper beziehen und deshalb vom Grad der Dissociation unabhängig sind. Die äussere Arbeit hebt sich auf, da für jedes Volumen H_2O ein gleich grosses Volumen H_2 entsteht. Es ist daher $Q = q$, und die Bedingung des Gleichgewichts in einem begrenzten Raum wird:

[204] $$\frac{q}{T} + AR \lg \frac{p_1}{p_2} + C = 0,$$

wenn C wieder die Disgregationsänderung für den Fall bedeutet, dass die Gase auf ein Normalvolumen gebracht werden. p_1 p_2 bezeichnen die Partialdrucke der einzelnen Gase. Das Verhältniss beider ist bei constanter Temperatur constant. Man kann nicht die Menge des einen Gases vermehren, ohne dass auch die Dichte des anderen in demselben Verhältniss zunimmt. Von der relativen Menge der beiden festen Körper aber ist der Gleichgewichtszustand unabhängig. Sieht man q und C als

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 4, 636.

constant an, so muss die Gleichung angenähert die Beziehung zwischen $\frac{p_1}{p_2}$ und T wieder geben. Diese Folgerungen sind alle schon bei früherer Gelegenheit*) an der Erfahrung geprüft und mit derselben in Uebereinstimmung gefunden worden. Die Gleichung war damals auf anderem Wege gefunden, die heutigen Betrachtungen rechtfertigen besser ihre Anwendung.

Die beiden anderen Beispiele können nicht so eingehend der Rechnung unterworfen werden, da man die Beziehung nicht kennt zwischen der Disgregation eines Salzes in Lösung und der Concentration. Indess weiss man, wie schon bemerkt, dass sie sich mit der Concentration ändert und dies genügt um einen wichtigen Schluss zu ziehen.

Wenn alle vier Körper in Lösung sind, wie bei der Wechselwirkung zwischen Na_2SO_4, HNO_3, $NaNO_3$, H_2SO_4, so muss auch die relative Menge eines jeden auf den Grad der Dissociation von Einfluss sein, da sich für jeden die Disgregation mit fortschreitender Umsetzung ändert.

Die Untersuchungen von *J. Thomsen***) bestätigen dies. Es kann durch jeden der vier Körper eine Massenwirkung [**205**] ausgeübt werden, und es besteht Gleichgewicht nur bei einem bestimmten Verhältniss zwischen den relativen Mengen der reagirenden Körper. Die Beziehung, welche bei dem Gleichgewicht bestehen muss, wird nach *J. Thomsen* angenähert durch die Gleichung ausgedrückt:

$$a \cdot p \cdot q = p' \cdot q'$$

worin p, q, p', q' jene relativen Mengen, und a eine Constante bezeichnen.

Ich will bemerken, dass die Theorie auf eine Beziehung von dieser Form führen würde, wenn man annehmen wollte, dass in verdünnten Lösungen die Disgregation eines Salzes in ähnlicher Weise von der Entfernung seiner Molecüle abhängt wie bei einem permanenten Gase, eine Annahme, welche auch sonst die Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Bei dem dritten Beispiel sind nur zwei der reagirenden Körper (K_2SO_4 und K_2CO_3) in Lösung, die beiden anderen ($BaSO_4$ und $BaCO_3$) sind fest und dürfen daher, nach der Theorie, keinen

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 4, 635.
**) Pogg. Annalen 138, 94 ff.

Einfluss auf den Grad der Dissociation haben. Dies wird bestätigt durch die Versuche von *Guldberg* und *Waage**), welche selbst bemerken, dass »en augmentant les masses de ces corps, l'action ne varie que très peu«. Ich entnehme ihrer Arbeit folgende Zahlen, welche beweisen, dass das Verhältniss zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Kali in der Lösung unabhängig von den relativen Mengen der festen Körper ist. Gegenüber der Veränderlichkeit des Verhältnisses $BaSO_4 : BaCO_3$ dürfen die Werthe von $K_2SO_4 : K_2CO_3$, die sich auf dieselbe Temperatur beziehen, als constant angesehen werden, wie es nach der Theorie zu erwarten war, wenn die oben erwähnte Hypothese über die Disgregation eines Salzes in verdünnter Lösung richtig ist [**206**].

Wechselwirkung zwischen $BaSO_4$, K_2CO_3, $BaCO_3$, K_2SO_4. Die Lösungen enthalten 1 Mol. Salz auf 500 Mol. Wasser.

Anfangszustand	Temp.	Endzustand: $K_2SO_4 : K_2CO_3$	$BaSO_4 : BaCO_3$
1 Mol. $BaSO_4$ + 0,25 Mol. K_2CO_3	100°	0,17	26,8
1 Mol. $BaSO_4$ + 0,5 Mol. K_2CO_3	100	0,19	11,5
1 Mol. $BaSO_4$ + 1 Mol. K_2CO_3	100	0,25	4,0
1 Mol. $BaCO_3$ + 1 Mol. K_2SO_4	100	0,21	4,7
1 Mol. $BaSO_4$ + 2 Mol. K_2CO_3	100	0,22	1,4
1 Mol. $BaSO_4$ + 3 Mol. K_2CO_3	100	0,23	0,74
1 Mol. $BaSO_4$ + 4 Mol. K_2CO_3	100	0,24	0,17
1 Mol. $BaSO_4$ + 5 Mol. K_2CO_3	100	0,24	0,03
1 Mol. $BaSO_4$ + 5 Mol. K_2CO_3	15	0,04	4,3

Das Verhältniss $K_2SO_4 : K_2CO_3$ hängt nach der Tabelle auch von der Temperatur ab, wie es die Theorie im allgemeinen verlangt.

Es muss hier bemerkt werden, dass unter Umständen der Einfluss der Temperatur auf den Grad der Dissociation unmerklich werden kann, z. B. wenn $\frac{Q}{T}$ sehr klein ist gegen die übrigen Glieder der Fundamentalgleichung, und wenn sich gleichzeitig die Disgregation der reagirenden Körper nur wenig mit der Temperatur ändert. Etwas Derartiges scheint nach den

*) Études sur les affinités chimiques. Programme de l'université Christiania 1867, 59.

Angaben von *Péan de St. Gilles* und *Berthelot**) bei der Umsetzung organischer Säuren mit Alkohol der Fall zu sein.

Die hier dargelegte Theorie der Dissociation mag noch vielfältiger Prüfung und Bestätigung bedürfen, aber bei den angeführten Beispielen ist sie mit der Erfahrung im Einklang. Sie sagt richtig voraus, welche Umstände den Grad der Dissociation im allgemeinen bestimmen, und wie im einzelnen Falle durch Abänderung dieser Umstände, soweit dieselben in unserer Gewalt sind, der Grad der Dissociation geändert werden [207] kann. Fasst man die Resultate der Theorie zusammen, so müssen, ausser der chemischen Natur der reagirenden Körper, hauptsächlich von Einfluss sein die Temperaturen, wenn auch manchmal nur in sehr engen Grenzen; ferner das Volumen, welches die reagirenden Körper erfüllen können, und der Druck, unter welchem sie stehen, namentlich dann, wenn durch Abänderung dieser Grössen die Disgregation der einzelnen Körper in verschiedener Weise afficirt wird, z. B. wenn diese zum Theil flüssig oder fest, zum Theil gasförmig sind; endlich die relativen Mengen der reagirenden Körper, aber nur wenn deren Disgregation von dieser relativen Menge abhängig ist. Es wird deshalb wesentlich durch den Aggregatzustand der reagirenden Körper bestimmt, ob dieselben durch »Massenwirkung« den Grad der Dissociation verändern können oder nicht. Durch gasförmige und gelöste Körper kann immer eine solche Massenwirkung ausgeübt[17]) werden, durch feste Körper dagegen und durch Flüssigkeiten, die nicht mit anderen gemischt sind, niemals, da sie aus den Bereich der Reaction entfernt werden können, ohne dass sich die Disgregation des ganzen Systems ändert. Diese Folgerungen bezüglich der Massenwirkung bei Dissociationserscheinungen scheinen mir das wichtigste Ergebniss der Theorie zu sein, welche am ersten einer weitergehenden Prüfung werth ist.

Man hat bisher die Dissociationserscheinungen vielfach**) durch die Annahme zu erklären versucht, dass die Temperatur der einzelnen Molecüle von der Mitteltemperatur, die wir messen, verschieden sei, dass überhaupt die zufälligen Umstände, unter denen sich ein Molecül eines dissociationsfähigen Körpers in einem gegebenen Augenblick befindet, die betreffende Reaction mehr in dem einen oder in dem anderen Sinn begünstigen [208]

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1861, 592.
**) Vgl. *Naumann*, Thermochemie 55 ff.

können, und dass deshalb nicht alle Molecüle gleichzeitig dieselbe Veränderung erfahren können.

Die Annahme von Zufälligkeiten, welche die Molecüle mehr oder weniger weit von den Durchnittsbedingungen entfernen können, wird Angesichts einer Reihe von Thatsachen und bei unseren heutigen Ansichten über das Wesen der Wärme kaum zu vermeiden sein. Auch ich glaubte daher eine Zeitlang, sie als Grundlage zum Ausbau einer Dissociationstheorie*) benutzen zu können. Allein man stösst dabei auf Widersprüche gegen die Erfahrung. Namentlich lässt sich die mehrfach erwähnte Thatsache, dass die Masse fester Körper auf den Grad der Dissociation ohne Einfluss ist, nicht in befriedigender Weise erklären. Ich will auf die Schwierigkeit nicht eingehen, welche uns von diesem Wege abbrachten, sondern nur noch erörtern, wie sich jene Annahme mit der gegenwärtigen Theorie verträgt. Es handelt sich dabei gewissermassen um die umgekehrte Aufgabe der Statistik. Diese kennt eine Reihe von einzelnen gleichartigen Vorgängen und hat aus dem Resultat im grossen und ganzen die einzelnen Gesetze zu entnehmen, welche im einzelnen Falle herrschen, aber durch Zufälligkeiten verdeckt sind. Wir dagegen wissen sehr wenig von dem, was mit dem einzelnen Molecül vorgeht, aber wir kennen allgemeine Gesetze, welche bei keinem der Einzelvorgänge verletzt werden können, und haben zu untersuchen, welcher Spielraum für Zufälligkeiten irgend welcher Art bleibt.

Wir wissen, dass bei keiner der Reactionen zwischen den einzelnen Molecülen eine Verminderung der Entropie stattfinden kann, daher kann im ganzen nur eine solche Veränderung resultiren, bei welcher die Entropie zunimmt. Geschieht dies z. B. durch Zersetzung, so kann im ganzen nur Zersetzung [**209**] eintreten, wenn auch einzelne Molecüle unter zufällig günstigen Bedingungen sich fortwährend wieder verbinden.

Lässt sich zeigen, dass bei einem gewissen Grad der Dissociation jede weitere Veränderung einer Verminderung der Entropie entsprechen wird, so ist bei diesem Zustand im ganzen überhaupt keine Veränderung mehr möglich, wenn auch einzelne Molecüle noch so oft Veränderungen in dem einen oder anderen Sinn, durch Zufälligkeiten herbeigeführt, erleiden. Da sich, wie bemerkt, die Annahme von der Existenz solcher Zufälligkeiten nicht vermeiden lässt, so muss man sich den Gleichgewichts-

*) Berichte der deutschen chem. Ges. 1, 210.

zustand bei den Dissociationserscheinungen als einen stationären Zustand vorstellen, wie ihn sich *Pfaundler* dachte, bei welchem fortwährend Reactionen in dem einen und dem anderen Sinne, aber gleich oft in gleicher Zeit in beiden Richtungen sich vollziehen. Die Existenz jener Zufälligkeiten und die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung ist aber nicht mehr, wie *Pfaundler* annahm, die Ursache des stationären Zustandes.

Die Bedingungen, unter welche die Molecüle eines Systems durch Zufall gelangen können, sind jedenfalls von grosser Wichtigkeit für den Verlauf einer Reaction und bestimmen hauptsächlich die Geschwindigkeit, mit der dieselbe vor sich geht. Wahrscheinlich sind manche Processe, die sich mit grosser Langsamkeit vollziehen, nur möglich, weil einzelne Molecüle sich sehr weit von den Durchschnittsbedingungen entfernen; sie könnten gar nicht stattfinden, wenn alle Molecüle denselben Durchschnittsbedingungen unterworfen wären. Im Gegensatz hierzu können viele andere Reactionen nicht stattfinden, wenngleich sie von einer Vermehrung der Entropie begleitet wären, und die Atome dadurch in stabile Gleichgewichtslagen geführt würden, wohl nur deshalb, weil keiner der möglichen Zufälle die Molecüle unter die nothwendigen Bedingungen bringen kann [**210**].

Auch bei den Dissociationserscheinungen werden es solche Zufälligkeiten sein, welche bei den einzelnen Molecülen nach und nach die betreffenden Reactionen ermöglichen und so das System, schneller oder langsamer, dem stationären Grenzzustand zuführen. Ist dieser Grenzzustand aber erreicht, so wird er nicht durch Zufall erhalten, sondern trotz aller Zufälligkeiten nur durch das allgemeine Gesetz, welches, in einem abgegrenzten Molecularsystem wie in der ganzen Welt, alle einzelnen Vorgänge beherrscht. Der Zustand bleibt stationär, weil die Entropie nicht grösser werden kann.

Heidelberg, September 1873.

Ueber ein Dissociationsproblem.

(Aus den Verhandlungen d. Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg. Neue Folge. I. Bd. 5. Heft. 1877.)

Wenn ein fester Körper sich in gasförmige Bestandtheile dissociirt, so ist der Vorgang äusserlich so sehr der Verdampfung ähnlich, dass er bekanntermassen, z. B. bei dem Salmiak und in vielen anderen Fällen, wirklich für einfache Verdampfung gehalten wurde, bis durch Beobachtungen anderer Art die Aufmerksamkeit auf die mit der Vergasung gleichzeitig stattfindende Zersetzung gelenkt wurde. Die Dissociation kann, wie die Verdampfung, durch den Druck der entstehenden Gase verhindert und rückgängig gemacht werden. Sie schreitet so lange fort, bis jener Druck eine Maximalgrenze (entsprechend der Maximaldampfspannung) erreicht hat, und wenn man das Gemisch der Zersetzungsproducte unter höheren Druck bringt, so findet Rückbildung der zersetzten Verbindung (Condensation) statt, bis der Druck auf dieselbe Grenze vermindert ist. Die Maximaldissociationsspannung ist auch in ganz derselben Weise wie die Dampfspannung von der Temperatur abhängig, wie dies Alles durch Versuche vom Verfasser am Salmiak*) und später ausführlicher von *Naumann* am carbaminsauren Ammoniak**) nachgewiesen wurde.

Ein bedeutsamer Unterschied besteht jedoch zwischen der Dissociation eines festen Körpers in gasförmige Bestandtheile und der Verdampfung: der Druck, welcher die Dissociation verhindern und [466] rückgängig machen kann, wird nicht von einem einzigen Gase ausgeübt, sondern von einem Gasgemisch.

---

*) Berichte der deutschen chem. Ges. Berlin 1869. S. 137[18]).
**) Ebenda 1871. S. 779.

Derselbe setzt sich aus den Partialdrucken der gemengten Bestandtheile zusammen. Daraus entspringt das Problem, welches ich zu lösen versucht habe. Wenn nämlich das Gasgemisch durch Zersetzung im leeren Raume entsteht (der gewöhnliche Fall, wenn die Dampfspannung gemessen werden soll), so sind die Bestandtheile immer in einem und demselben Verhältniss gemischt, wie sie gerade den festen Körper bilden. Was geschieht nun, wenn das Verhältniss ein anderes, wenn von einem der Bestandtheile ein Ueberschuss vorhanden ist? Die Frage wurde experimentell entschieden an dem carbaminsauren Ammoniak, welches sich bekanntlich in ein Mol. CO_2 und zwei Mol. NH_3 dissociirt. Dieser Körper möge daher gleich hier als Beispiel dienen. Wenn sich derselbe in einer Atmosphäre von überschüssiger CO_2 (oder von NH_3) bildet oder zersetzt, wird die Maximaldissociationsspannung, welche in diesem Falle der Bildung oder Zersetzung eine Grenze setzt, dieselbe sein wie im leeren Raume oder nicht? Wird, deutlicher gesagt, der Partialdruck des unverbundenen Ammoniaks derselbe sein bei Ueberschuss von Kohlensäure, wie in dem richtig zusammengesetzten Gasgemisch?

Die Theorie der Dissociation, die ich vor einiger Zeit aufgestellt habe*), giebt auf diese Fragen eine ganz bestimmte Antwort, die gerade bei dem carbaminsauren Ammoniak von besonderem Interesse ist. Wenn man danach den Partialdruck des einen Bestandtheils vermehrt, wird stets der Partialdruck des anderen Bestandtheils herabgedrückt. In dem Falle des carbaminsauren Ammoniaks ist aber die Verminderung der Ammoniakspannung durch Kohlensäureüberschuss kleiner[19]) als umgekehrt die Verminderung der Kohlensäurespannung durch einen gleich grossen Ammoniaküberschuss. Dies steht im Zusammenhange damit, dass die Verbindung 1 Molecül CO_2 auf 2 Mol. NH_3 enthält[20]). Bei dem Salmiak, der sich aus gleichen Volumen NH_3 und HCl zusammensetzt, müsste ein gleich grosser Ueberschuss von [467] jedem der Bestandtheile die gleiche Wirkung hervorbringen**). Wenn nämlich allgemein ein fester Körper in zwei gasförmige Bestandtheile dissociirt wird, so dass aus 1 Mol. der Verbindung m Mol. des ersten und

---

*) Ann. Ch. Pharm. 170. S. 192.[21])

**) Vgl. die Beobachtungen von *Friedel* mit C_2H_6O, HCl. Compt. rend. 81. 152.

n Mol. des zweiten Bestandtheils entstehen, so befindet sich ein Gemisch dieser Bestandtheile über dem dissociationsfähigen Körper im Gleichgewicht, d. h. es tritt weder Bildung, noch Zersetzung ein, wenn die Partialdrucke p_2 und p_3 der beiden Gase die Gleichung befriedigen

$$p_2^m \cdot p_3^n = \delta ;$$

worin δ eine Function der Temperatur allein, d. h. bei constanter Temperatur eine Constante bedeutet. Nun ist für den Salmiak $m = n = 1$; die Gleichung lautet daher

$$p_2 \cdot p_3 = \delta ;$$

sie enthält die beiden Partialdrucke in gleicher symmetrischer Weise. Für das carbaminsaure Ammoniak dagegen muss $m = 1$ und $n = 2$ gesetzt werden, und es wird für diesen Fall

$$p_2 \cdot p_3^2 = \delta .$$

Nach beiden Gleichungen muss der Partialdruck des einen Gases sinken, wenn der des anderen steigt. Aber nach der zweiten Gleichung nimmt durch Zunahme von p_3 der Druck p_2 der Kohlensäure stärker ab, als umgekehrt der Ammoniakdruck, wenn p_2 die gleiche Zunahme erfährt.

Die *Pfaundler*'sche Theorie der Dissociation führt bei dem in Rede stehenden Falle zu keinem anderen Resultat, aber sie gestattet, wie gewöhnlich, sich ein verständliches Bild von den Beziehungen zu machen, die durch die gegebenen Formeln in präciser Weise dargestellt sind. Nach *Pfaundler* besteht in dem Gasgemisch über dem dissociationsfähigen Körper Gleichgewicht, wenn sich in der Zeiteinheit ebensoviele Molecüle der Verbindung bilden als zersetzen. Für den Fall, dass das Gleichgewicht durch Zersetzung im leeren [**468**] Raume entstanden und folglich die Bestandtheile in dem Verhältniss vorhanden sind, wie sie die Verbindung bilden, kann man es für unseren Zweck als Thatsache hinnehmen, dass jene Gleichheit der Zahl der gebildeten und zersetzten Molecüle besteht. Nur muss man beachten, dass die Zahl der zersetzten Moleküle hauptsächlich von der Temperatur bestimmt, aber namentlich von der Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängig sein wird. Die Zahl der sich bildenden Molecüle dagegen hängt von der Zusammensetzung des Gasgemisches ab, denn sie ist wesentlich von der Häufigkeit des Zusammentreffens der Theilmolecüle, in der nöthigen Anzahl um ein Molecül der

Verbindung bilden zu können, bedingt. Es möge z. B. in der ursprünglichen Mischung von 1 Vol. CO_2 auf 2 Vol. NH_3 die Zahl der CO_2 Molecüle vermehrt werden. Dann müssen offenbar die vorhandenen NH_3 Molecüle öfter als vorher mit CO_2-Molecülen zusammentreffen, und es werden sich mehr Molecüle carbaminsauren Ammoniak bilden als vorher. Da aber der Voraussetzung gemäss nicht mehr als vorher zersetzt werden können, so muss die Menge der Verbindung zu- und die Anzahl der freien NH_3-Molecüle abnehmen. Damit nimmt zugleich die Häufigkeit des Zusammentreffens wieder ab, und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand her, bei welchem wieder nur so viel Molecüle sich bilden, als zersetzt werden können. Ganz ähnlich wirkt die Vermehrung der NH_3-Molecüle. Es muss durch dieselbe die Zahl der vorher vorhandenen CO_2-Molecüle herabgedrückt werden ehe wieder von neuem Gleichgewicht eintreten kann. Weil aber die Verbindung ihre Bestandtheile nicht in gleicher Menge enthält, weil zur Bildung von einem Molecül carbaminsauren Ammoniak ein Mol. CO_2 mit zwei Mol. NH_3 zusammentreffen müssen, darum bedingt auch die Vermehrung der Molecüle des einen Gases nicht in beiden Fällen die gleiche Verminderung der Molecülzahl des anderen. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung gestattet, diesen Unterschied genauer zu verfolgen und führt zu der bereits mitgetheilten, auf anderem Wege gefundenen Gleichung, wenn man nur berücksichtigt, dass nach der dyn. Gastheorie die Anzahl der Gasmolecüle mit dem Druck des Gases proportional ist.

[469] Zur Vergleichung der Theorie mit dem Experiment fasst man bequemer die Zusammensetzung des Gasgemisches so auf, als ob dasselbe, neben einem Ueberschuss von CO_2 oder NH_3, den Dampf des carbaminsauren Ammoniaks, d. h. ein Gemisch von 1 Vol. CO_2 auf 2 Vol. NH_3 enthielte. Anstatt dem Partialdruck p_2 der gesammten Kohlensäure und dem Partialdruck p_3 des gesammten Ammoniaks hat man dann in die obige Gleichung den Partialdruck P des überschüssigen Gases und den Partialdruck p_1 des richtig zusammengesetzten Gasgemisches, den man mit allem Recht als die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks bei Gegenwart des überschüssigen Gases bezeichnen kann, einzuführen. Man hat dazu mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des carbaminsauren Ammoniaks die Beziehungen

$$p_1 = \frac{3}{2} p_3 \text{ und } P = p_2 - \frac{1}{2} p_3$$

für den Fall, dass die Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden, und:

$$p_1 = 3p_2 \text{ und } P = p_3 - 2p_2$$

für den Fall, dass Ammoniak im Ueberschuss vorhanden. Man erhält dadurch aus der einen ursprünglichen Gleichung zwei neue von verschiedener Gestalt, und es zeigt sich darin sehr deutlich, dass die Dampfspannung p_1 in verschiedener Weise von dem Partialdruck P beeinflusst ist, je nachdem derselbe von Kohlensäure oder von Ammoniak ausgeübt wird. Man erhält in der That

$$\text{für } CO_2\text{-Ueberschuss: } \frac{4}{9} p_1^2 \left(P + \frac{1}{3} p_1\right) = \delta; \text{ und}$$

$$\text{für } NH_3\text{-Ueberschuss: } \frac{1}{3} p_1 \left(P + \frac{2}{3} p_1\right)^2 = \delta.$$

Nach beiden Gleichungen muss p_1 abnehmen, wenn P wächst; die Dampfspannung ist am grössten für $P = O$, d. h. im leeren Raum. Bezeichnet man für letzteren Fall die Dampfspannung mit p, so geben beide Gleichungen identisch:

$$\frac{4}{27} p^3 = \delta \text{ [22]},$$

woraus die Bedeutung der Temperaturfunction δ erhellt. Man kann nun vermittelst dieser Relation p statt δ in obigen Gleichungen einführen, [**470**] und man erhält so, indem man gleichzeitig $\frac{P}{p} = x$ und $\frac{p_1}{p} = y$ setzt:

$$\text{für } CO_2\text{-Ueberschuss: } (3x + y)y^2 = 1; \text{ und}$$

$$\text{für } NH_3\text{-Ueberschuss: } y\left(\frac{3}{2} x + y\right)^2 = 1.$$

Die Grössen x und y stellen die Partialdrucke des überschüssigen Gases und des Dampfes nur in einem anderen Massstabe dar, wenn nämlich die Dampfspannung p im leeren Raum für die jedesmalige Beobachtungstemperatur gleich 1 gesetzt wird. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Grössen sind unabhängig von der Temperatur. Es soll nach der Theorie durch denselben Bestandtheil die Dissociationsspannung bei allen Temperaturen in demselben Verhältniss vermindert werden, sobald der Partialdruck des überschüssigen Gases zu der der

Temperatur entsprechenden Dampfspannung im leeren Raume in demselben Verhältniss steht. Diese Bemerkung bietet ein bequemes Mittel, um Beobachtungen bei verschiedener Temperatur untereinander und mit der Theorie zu vergleichen. Zu diesem Zweck sind die mitgetheilten Beziehungen zwischen x und y in Figur 4 graphisch dargestellt.

Es war mir sehr erfreulich, zur Prüfung meiner theoretischen Resultate in dem carbaminsauren Ammoniak eine Verbindung zu kennen, für welche sich ein besonders interessantes Verhalten vorhersehen liess, und für welche zugleich die nöthigen Versuche sich sehr leicht anstellen liessen, sogar zum Theil (Spannung im leeren Raum) durch *Naumann* bereits angestellt waren. Meine Versuche sind ausschliesslich bei gewöhnlicher Lufttemperatur im Hochsommer*) ausgeführt, um bei möglichst gleichmässiger Temperatur möglichst hohe Dampfspannung und folglich möglichst deutliche Resultate zu erhalten. Die Druckmessungen wurden in einem ca. 1 Meter langen, 15^{mm} weiten in Millimeter getheilten Glasrohr ausgeführt, in [471] welchem die Quecksilberstände durch das Fernrohr abgelesen wurden. Die Innenwände dieses Rohres waren, soweit sie sich während des Versuchs von Quecksilber entblössten, mit carbaminsaurem Ammoniak bedeckt, welches sich in dem Rohr selbst aus gasförmigem NH_3 und CO_2 gebildet hatte. Unter diesen Umständen stellt sich nach *Naumann* am schnellsten das Gleichgewicht her. Um jedoch möglichst sicher zu sein, dass es eingetreten war, habe ich vor jeder Ablesung den Apparat stets mindestens 3, meist 5, und sehr häufig sogar über 12 Stunden (über Nacht) stehen lassen. Durch die beschlagene Wand ist die Ablesung freilich erschwert, aber ohnehin haben die Bruchtheile eines Millimeters keinen grossen Werth mehr, da andere Umstände, namentlich die grosse Veränderlichkeit der Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks mit der Temperatur (ca. 1^{mm} für $0^{0},2$ bei 20^{0}) grössere Unsicherheiten veranlassen. Um ein Urtheil über die Genauigkeit meiner Versuche zu ermöglichen, gebe ich in folgender Tabelle I die Dampfspannungen im leeren Raume (π), die ich für verschiedene Temperaturen

---

*) Die Temp. meines theilweise im Souterrain belegenen Arbeitsraumes betrug im Juli und Anfang August d. J. 20—22° und ging in den kalten Tagen Ende Augusts, ehe die Versuche beendigt waren, bis auf 17° herunter, schwankte aber im Laufe eines Tages selten mehr als etwa 0°,5.

bei Gelegenheit ermittelt habe, und stelle daneben die entsprechenden von *Naumann* gefundenen Werthe (p), nach dessen zusammenfassender Tabelle (a. a. O. S. 783) interpolirt. Ich kann nicht beurtheilen, ob *N.*'s Beobachtungen besser untereinander stimmten, da derselbe meist nur Mittelwerthe giebt.

Tab. I. Versuche ohne überschüssige Gase.

t^0 C.	Millimeter			t^0 C.	Millimeter		
	π	p	$\pi - p$		π	p	$\pi - p$
17,6	52,6	52,3	+ 0,3	20,6	63,9	65,3	— 1,4
17,7	53,7	52,6	+ 1,1	20,8	66,3	66,2	+ 0,1
17,9	54,7	53,3	+ 1,4	20,9	64,0	66,7	— 2,7
18,3	53,1	55,0	— 1,9	21,0	69,7	67,2	+ 2,5
18,5	55,7	55,9	— 0,2	21,1	64,3	67,7	— 3,4
18,7	57,0	56,7	+ 0,3	21,2	70,8	68,2	+ 2,6
19,7	59,7	61,1	— 1,4	21,6	68,9	70,1	— 1,2
20,0	64,7	62,4	+ 2,3	21,7	66,6	70,6	— 4,0
20,3	65,8	63,3	+ 2,5	21,8	71,9	71,0	+ 0,9
20,4	67,6	63,8	+ 3,8				

[**472**] Die Genauigkeit der Werthe für die Spannung im gaserfüllten Raume fällt natürlich geringer aus als für den leeren Raum, weil sie sich darstellen als Differenz des beobachteten Gesammtdruckes und des Druckes des überschüssigen Gases, wie er sich aus der Menge desselben und dem Volumen berechnet.

Das überschüssige Gas wurde gemessen in einem besonders eingerichteten Gasometer, aus welchem es leicht ohne Verlust in das Glassohr übergefüllt werden konnte. Dasselbe bestand aus einem 20^{mm} weiten, ca. 300^{mm} langen mit Millimetertheilung versehenen Glasrohr; es stand in derselben Quecksilberwanne wie das grosse Rohr und endigte oben in ein Kapillarrohr, so gebogen, dass es wieder in das Quecksilber herabreichte und unter der Oeffnung des grossen Rohres mündete. Unten konnte das Gasometer unter dem Quecksilberspiegel durch eine Klappe mit Schraube und Gummidichtung verschlossen werden, und eine seitliche Ansatzröhre in dem aufgekitteten eisernen Verschlussstück erlaubte dann, durch Quecksilberdruck das Gas in der gewünschten Menge durch das Kapillarrohr in das grosse Versuchsrohr hinüberzutreiben. War die Klappe offen, so liess

sich der Gasinhalt des Gasometers behandeln und messen wie in einem Absorptionsrohr bei der *Bunsen*'schen Gasanalyse. Das Gasometer und das grosse Rohr waren mit demselben Masse calibrirt. Es konnte daher leicht der Druck berechnet werden, welchen bei jedem Versuche die betreffende Gasmenge bei dem augenblicklichen Volum in dem grossen Rohr ausüben musste. Die Differenz dieses Druckes gegen den wirklich stattfindenden Druck war die gesuchte Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks.

Die Versuche wurden nun zum Theil so angestellt, dass in dem anfänglich leeren Rohr die Menge des einen Bestandtheils allmählich vermehrt wurde, zum Theil aber auch so, dass zu dem Ueberschuss von dem einen Bestandtheil allmählich von dem zweiten hinzutrat, so dass sich, durch Bildung von carbaminsaurem Ammoniak, die Menge des ursprünglich vorhandenen überschüssigen Bestandtheiles verminderte. Leider sind viele meiner Versuche und darunter sämmtliche der letzteren Art mit einem Fehler behaftet, den ich nachträglich nicht mit [**473**] Sicherheit corrigiren konnte. Die Versuche mit überschüssiger Kohlensäure zeigten nämlich, namentlich bei grösseren Mengen des Gases, starke Unregelmässigkeiten, und ich muss die Ursache derselben in dem Umstand suchen, dass die nach *Bunsen*'s Vorschlag aus Kreide mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure nicht immer hinreichend trocken war, wie ich angenommen hatte. Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Kohlensäure gab bessere Resultate. Die Dampfspannung ergab sich aber damit stets grösser als mit dem nicht besonders getrockneten Gase, und zwar war die Differenz um so grösser, je mehr überschüssiges Gas angewendet wurde. Ich konnte daher von den ersten Beobachtungsreihen höchstens einige Versuche mit geringen Kohlensäuremengen benutzen.

Die Wasserdampfmengen, die auf diese Weise in das Versuchsrohr kamen, waren jedenfalls gering; sie zeigten auch keinen bemerkbaren Einfluss auf die Spannung des im Rohr vorhandenen carbaminsauren Ammoniaks. Denn dieselbe fand sich gleichgross, ob das Rohr frisch hergerichtet, oder ob es nach den Versuchen durch Umkehren und Auffüllen mit Quecksilber von dem überschüssigen Gase befreit war. Es scheint, dass sich bei Gegenwart von Wasser Spuren von saurem kohlensauren Ammoniak bildeten, welches Salz nach allen Angaben sehr viel schwerer flüchtig ist als das carbaminsaure Ammoniak und bei gewöhnlicher Temperatur wohl noch keine merkliche Dissociationsspannung

zeigt. Bei meinen in Rede stehenden Versuchen verschwindet daher einfach die vorhandene kleine Wasserdampfmenge mitsammt der entsprechenden Menge Kohlensäure, wodurch der beobachtete Gesammtdruck zu klein ausfallen muss, und jene Differenzen sich erklären. Die Menge des verschwundenen Gasvolums lässt sich durch Vergleich mit den Versuchen mit völlig trockener Kohlensäure annähernd ermitteln, und das Resultat widerspricht jener Erklärung nicht.

Das Ammoniak, welches ich verwendete, war hinreichend trocken. Es kam aus einem Reservoir, wie ich es schon bei anderer Gelegenheit benutzt, in welchem das Gas an Chlorsilber gebunden war und durch Erwärmen unter beliebigem Druck entwickelt werden konnte. Es war schon vor dem Einleiten in das Reservoir getrocknet und [474] Spuren von Feuchtigkeit hätten mit den ersten Portionen schon fortgehen müssen. Versuche mit besonders getrocknetem Ammoniak gaben kein abweichendes Resultat. Die Versuche mit Ammoniak allein waren daher alle brauchbar, diejenigen dagegen, bei welchen der Ammoniaküberschuss durch Kohlensäurezusatz vermindert wurde, mussten alle ausgeschlossen werden, weil sie nicht mit besonders getrockneter Kohlensäure angestellt waren. Die Versuche endlich, bei welchen der Kohlensäureüberschuss durch Ammoniakzusatz vermindert wurde, konnten zwar nachträglich corrigirt werden, wenn man annahm, dass das verschwundene Gasvolum bei allen dasselbe war und blieb. Ich habe sie jedoch wegen der Unsicherheit dieser Correction in die folgende Zusammenstellung nicht mit aufgenommen. Doch will ich hier bemerken, dass sie die anderweitigen Schlüsse nur unterstützen. Um die verworfenen Versuche durch neue zu ersetzen, hätte ich die heisse Zeit des nächsten Jahres abwarten müssen. Doch glaube ich, dies unterlassen zu dürfen, da nach meiner Meinung die in folgenden Tabellen mitgetheilten unverdächtigen Versuche ausreichend die Schlüsse bestätigen, die ich zu prüfen wünschte. Die Tabellen II und III enthalten in der 1. Spalte die Versuchstemperatur, in Spalte 2 den im Versuchsrohr beobachteten Gesammtdruck π, in Spalte 3 den nach den Messungen im Gasometer und nach dem Volumen im Versuchsrohr berechneten Partialdruck P des überschüssigen Gases, in 4 die Differenz beider, oder die gesuchte Dissociationsspannung p_1 des carbaminsauren Ammoniaks, und in 5 die Dampfspannung p dieser Verbindung im leeren Raum für die Versuchstemperatur, nach *Naumann's* Beobachtungen interpolirt.

Tab. II. Versuche mit Kohlensäure.

t^0 C.	Millimeter				$x=P:p$	$y=p_1:p$	y ber.
	π	P	p_1	p			
20,4	78,9	33,5	45,4	64,3[23])	0,52	0,71	0,68
21,8	105,8	69,9	35,9	71,0	0,98	0,51	0,53
18,3	112,4	87,4	25,0	55,0	1,59	0,45	0,43
18,3	145,4	122,3	23,1	55,0	2,22	0,42	0,38
[475] 17,9	167,9	148,9	19,0	53,3	2,79	0,36	0,34
18,6	203,4	185,5	17,9	56,3	3,28	0,32	0,31
17,9	193,3	175,7	17,6	53,3	3,30	0,33	0,31
17,8	225,3	208,4	16,9	53,0	3,93	0,32	0,28
17,6	243,6	228,5	15,1	52,3	4,37	0,29	0,27
18,6	302,9	288,3	14,6	56,5	5,10	0,26	0,25
17,7	297,5	285,6	12,9	52,6	5,43	0,24	0,24
17,7	328,8	315,8	13,0	52,6	5,99	0,25	0,23
18,4	353,7	340,7	13,0	55,5	6,14	0,23	0,22
18,4	426,4	416,8	9,6	55,4	7,52	0,18	0,20

Tab. III. Versuche mit Ammoniak.

t^0 C.	Millimeter				$x=P:p$	$y=p_1:p$	y ber.
	π	P	p_1	p			
21,8	69,5	24,4	45,1	70,9	0,36	0,67	0,67
20,6	75,2	35,4	39,8	65,3	0,54	0,61	0,54
20,8	86,9	57,1	29,8	66,2	0,86	0,45	0,36
17,7	68,9	48,6	20,3	52,6	0,92	0,39	0,34
20,8	88,5	66,1	22,4	66,2	1,00	0,34	0,30
22,0	103,5	89,1	14,4	72,1	1,24	0,20	0,23
20,8	108,1	93,4	14,7	66,2	1,41	0,22	0,19
20,4	111,8	92,6	19,2	64,3	1,44	0,30	0,18
17,3	99,7	86,0	13,7	51,2	1,68	0,27	0,14
21,7	132,1	125,2	6,9	70,4	1,78	0,10	0,13
20,7	154,5	141,6	12,9	65,8	2,15	0,20	0,09
17,3	128,0	119,0	9,0	51,2	2,33	0,17	0,07
21,7	168,1	165,8	2,3	70,4	2,36	0,03	0,07
17,4	155,5	146,4	9,1	51,5	2,84	0,18	0,05
21,6	203,3	201,2	2,1	69,9	2,88	0,03	0,05
21,7	235,0	232,9	2,1	70,4	3,31	0,03	0,04
17,1	180,3	173,3	7,0	50,5	3,43	0,14	0,04

[476] Tab. III. Versuche mit Ammoniak.

t^0 C.	Millimeter π	P	p_1	p	$x = P:p$	$y = p_1:p$	y ber.
20,6	231,1	226,4	4,7	65,3	3,47	0,07	0,04
21,8	293,6	292,0	1,6	70,9	4,15	0,02	0,03
20,8	295,6	289,2	6,4	66,2	4,43	0,10	0,03
21,6	325,9	324,8	1,1	69,9	4,61	0,02	0,03
21,9	374,5	372,2	2,3	71,5	5,24	0,03	0,03
20,5	417,4	416,2	1,2	64,8	6,42	0,02	0,02
17,8	359,8	355,3	4,5	53,0	6,71	0,08	0,02

Ein Blick auf die 4. und 5. Spalte lehrt, dass ohne Ausnahme die Dampfspannung bei Gegenwart von Ammoniak oder Kohlensäure kleiner ist als im leeren Raum. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass diese Spannkraftsverminderung eine specifische Wirkung der Zersetzungsproducte des carbaminsauren Ammoniaks ist, dass sie nicht etwa auch von einem indifferenten Gase hervorgebracht wird. Ich fand bei mehreren Versuchen mit atmosphärischer Luft, die in Tabelle IV zusammengestellt sind, stets mit hinreichender Annäherung dieselbe Spannung wie im leeren Raum.

Tab. IV. Versuche mit atmosph. Luft.

t^0 C.	π	P	p_1	p
17,9	177,6	121,8	55,8	53,3
18,0	240,8	185,6	55,2	53,7
18,0	446,6	390,1	56,5	53,7
17,7	443,8	388,7	55,1	52,6

Den Unterschied in der Wirkung der Kohlensäure oder des Ammoniaks und der atmosphärischen Luft kann man übrigens unmittelbar ohne Messung beobachten. Wenn nämlich irgend ein Gas in das Versuchsrohr gebracht wird, so wird das Gleichgewicht schon dadurch gestört, dass die vorhandene Dampfmenge nicht mehr ausreicht, das [477] vergrösserte Volumen zu sättigen. In einem indifferenten Gase gleicht sich diese Störung dadurch aus, dass

sich neuer Dampf entwickelt. Da nun die Dampfbildung bei dem carbaminsauren Ammoniak nur langsam vor sich geht, so sieht man in der That nach Zufuhr von atmosphärischer Luft das Quecksilber in dem Versuchsrohr nachträglich sinken, als Zeichen des wieder zunehmenden Dampfdruckes. Nach Zufuhr passender Mengen von NH_3 oder CO_2 dagegen beobachtet man nachträgliches Steigen des Quecksilbers, d. h. Abnahme des Druckes, unter Umständen um 10—15 ^{mm}. Es findet nicht Verdampfung, sondern Condensation statt. Das Gasgemisch nähert sich einem Zustand, bei welchem die Dampfspannung noch mehr vermindert ist, als in Folge der Raumvergrösserung durch Zufuhr des überschüssigen Gases. Die Messung bestätigt dies. Bei meinen Versuchen war das dampferfüllte Volum im äussersten Falle durch die Gaszufuhr etwa verdoppelt, der Dampfdruck also auf ca. die Hälfte vermindert. Bei grossem Ammoniaküberschuss ergab aber die Messung weniger als $^1/_{10}$ der Spannung im leeren Raum. Es folgt zugleich auch aus diesen Betrachtungen, dass das Resultat der Messung nicht etwa von einem Ueberrest jener Störung herrühren kann, welche durch die Zufuhr des Gases bewirkt worden ist, sondern dass durch die Gegenwart eines Ueberschusses von einem der Zersetzungsproducte wirklich ein neuer Gleichgewichtszustand über dem carbaminsauren Ammoniak hervorgerufen wird mit verminderter Dissociationsspannung, wie es die Theorie vorhersagt.

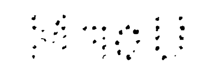
Die mitgetheilten Zahlen lassen auch ohne weiteres die Uebereinstimmung mit der Theorie darin erkennen, dass die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks bei gleichem Partialdruck des überschüssigen Gases stets mehr herabgedrückt ist durch Ammoniak als durch Kohlensäure. Dasselbe Resultat erhellt noch deutlicher aus der graphischen Darstellung in Fig. 4. Es sind dort jedoch nicht die direct ermittelten Werthe der Dampfspannung eingetragen, da diese für verschiedene Temperaturen gelten und nicht unmittelbar vergleichbar sind. Die Theorie giebt, wie schon erwähnt, ein Mittel an die Hand, die Beobachtungen auf gleiche Temperaturen zu reduciren [478] resp. unabhängig von der Temperatur zu vergleichen, indem man Dampfspannung und Partialdruck des überschüssigen Gases auf die der Versuchstemperatur entsprechende Dampfspannung im leeren Raum als Einheit bezieht. In diesem Maassstab gemessen soll nach der Theorie die Dampfspannung nur von dem Partialdruck des überschüssigen Gases und nicht mehr von der Temperatur abhängen. Ich trage kein Bedenken,

dies Ergebniss der Theorie in dem engen Temperaturintervall (von 5°), welches meine Versuche umfasst, als richtig anzunehmen. Der Erfolg widerspricht zum mindesten dieser Annahme nicht, wenn auch zu einer Bestätigung das Beobachtungsmaterial nicht ausreicht. Besondere Versuche über diesen Punkt habe ich nicht angestellt.

Die Tabellen II und III enthalten in der 6. und 7. Spalte die in der angegebenen Weise reducirten Werthe von P und p_1, d. h. die Grössen x und y der Gleichungen. In Fig. 4 sind dieselben Grössen graphisch aufgezeichnet, indem x als Abscisse und das zugehörige y als Ordinate benutzt sind. Durch verschiedene Zeichen ist angedeutet, ob die betreffenden Versuche mit CO_2 oder mit NH_3 angestellt sind. Man übersieht auf diese Art mit einem Blick, dass die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks in Kohlensäure stets grösser ist als in Ammoniak von gleicher Dichte.

Man überzeugt sich ferner an der graphischen Darstellung, dass die Curven, welche die theoretisch ermittelte Beziehung zwischen x und y angeben, mit dem beobachteten Verlauf der Erscheinung in befriedigender Uebereinstimmung sind. Zwar entfernen sich für Ammoniak die Werthe zweier Beobachtungsreihen etwas mehr von der Curve als die von zwei anderen Reihen. Doch deuten auch jene auf einen der Curve parallelen Verlauf. Ueberdies ist zu bemerken, dass die Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung auf der Tafel zu gross erscheinen, weil der Maassstab für die Ordinaten der Deutlichkeit halber bedeutend (3mal) grösser gewählt ist als für die Abscissen, während die Beobachtungsfehler nach der Ordinatenrichtung in unserem Falle eher grösser sind. Endlich ist nicht zu vergessen, dass die Gleichungen der Curven keine willkürlichen Constanten [**479**] mehr enthalten, durch welche sie, wie dies meistens in ähnlichen Fällen möglich ist, den Beobachtungen angepasst werden können. Dagegen enthalten jene Gleichungen die Voraussetzungen der Theorie, darunter z. B. das *Gay-Lussac-Mariotte*'sche Gesetz, und da diese nicht in aller Strenge erfüllt sind, darf man auch nicht eine vollkommene Uebereinstimmung erwarten.

Die Ergebnisse der Theorie fanden sich somit sämmtlich hinreichend durch die Beobachtung bestätigt.



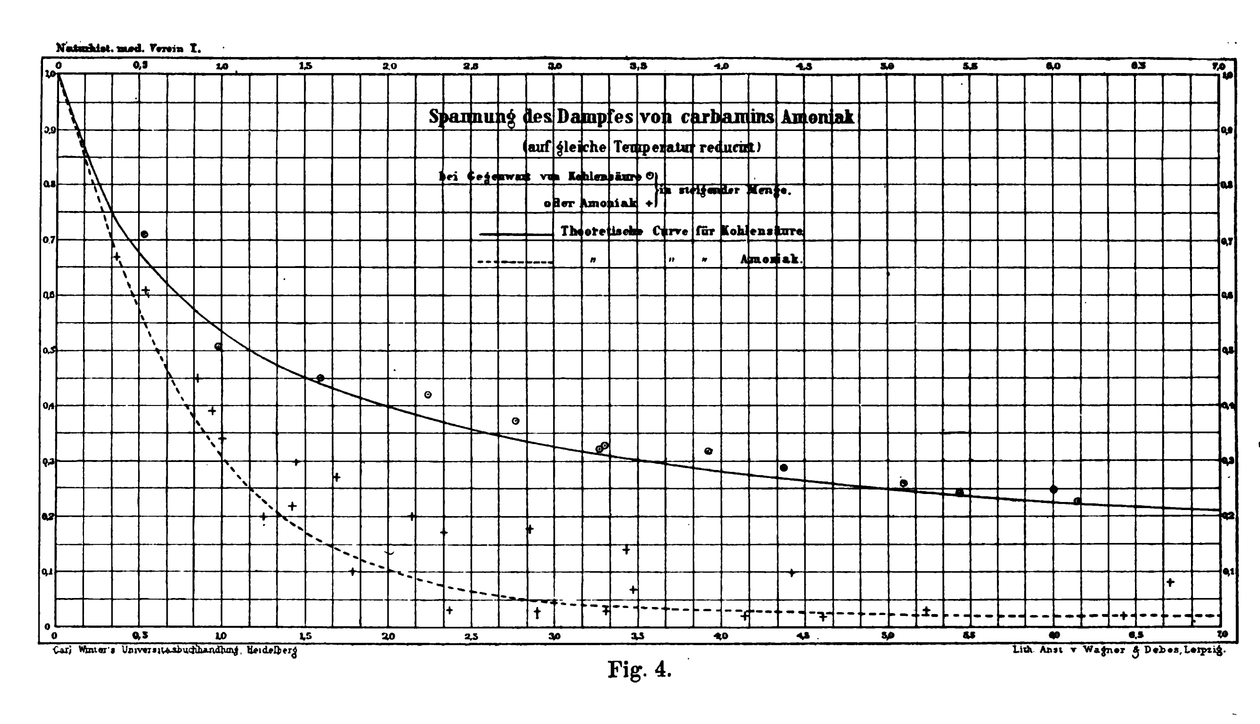

Naturhist. med. Verein I.
Spannung des Dampfes von carbamins Amoniak
(auf gleiche Temperatur reducirt)
bei Gegenwart von Kohlensäure ⊙
oder Amoniak +
in steigender Menge.
Theoretische Curve für Kohlensäure
" " " Amoniak.
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung. Heidelberg
Lith. Anst. v. Wagner & Debes, Leipzig.

Fig. 4.



Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.

(Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin. 1881. S. 1242—1250; eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schöne Untersuchung des Herrn *Isambert* (Compt rend. 92, 919; vgl. das Ref. in dem vorhergehenden Hefte der Berichte) über die Dampfspannung des Ammoniumhydrosulfids ($NH_3 \cdot H_2S$) veranlasst mich, auf eine Arbeit zurückzukommen, die ich schon 1876 ausgeführt (s. Verh. des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg, V, 465 [24])), von der jedoch in d. Ber. d. deut. chem. Ges. (9, 1625 b) nur eine kurze Mittheilung der Resultate enthalten ist. Die Arbeit bezieht sich auf dieselbe Erscheinung, die Herr *Isambert* an der Verbindung des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff beobachtet hat, nämlich auf die Verminderung der Dampfspannung eines festen Körpers, der sich bei der Verdampfung gleichzeitig in gasförmige Bestandtheile dissociirt, durch einen Ueberschuss von einem der Dissociationsproducte. Theoretische Betrachtungen hatten mich dazu geführt, diese Verminderung vorherzusehen. Dieselben waren von einem Satze ausgegangen, der mit dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie in engem Zusammenhange steht, und den ich zuerst auf solche Probleme angewendet zu haben glaube. [25]) Der Satz sagt aus, dass in einem System chemisch aufeinander wirkender Stoffe Gleichgewicht hinsichtlich der chemischen Wirkungen eintritt, wenn die »Entropie« des Systems so gross geworden ist, als sie durch die möglichen chemischen Wirkungen überhaupt[26]) werden kann. Mit dem Ausdruck »Entropie« ist dabei eine Grösse bezeichnet, die *Clausius* in die Wärmelehre eingeführt hat, und die von dem jeweiligen Zustand der Theile des Systems abhängig ist. Ueber die Art dieser Abhängigkeit ist für Flüssigkeiten und Lösungen noch sehr wenig

bekannt, aber für Gase und feste Körper weiss man genug, um für solche Fälle des chemischen Gleichgewichts, wo nur feste und gasförmige Bestandtheile betheiligt sind, einige specielle Folgerungen aus dem angeführten allgemeinen Satze ableiten und mit der Erfahrung vergleichen zu können.

Zu diesen Fällen gehört nun die Dissociation eines festen Körpers in zwei gasförmige Producte (die als Verdampfung erscheint) bei Gegenwart eines Ueberschusses von einem der Bestandtheile, und die Theorie ergiebt Folgendes: Bezeichnet man mit p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Bestandtheile in dem Gasgemisch über dem festen Körper und nimmt an, dass der feste Körper auf ein Moleculargewicht (Volum) des einen Bestandtheiles n Moleculargewichte (Volume) des anderen Bestandtheiles enthält, so ist bei constanter Temperatur stets das Product $p_2 \cdot p_3{}^n$ gleich einer Constanten. Wenn also der Partialdruck des einen Bestandtheiles erhöht wird, durch Zufuhr des-[1243]selben, so muss der Partialdruck des anderen Bestandtheiles abnehmen, bis jenes Product wieder den gleichen Werth angenommen hat.

Wenn man sich von dem Grund dieser Erscheinung im allgemeinen Rechenschaft geben will, so kann man sich denken, dass in Folge der Vermehrung der Anzahl der Molecüle des einen Bestandtheiles den Molecülen des anderen Bestandtheiles relativ häufiger Gelegenheit geboten wird, in die feste Verbindung einzugehen, und dass darum ihre Anzahl in dem Gasgemisch relativ kleiner werden muss. Diese Vorstellung führt mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu derselben Beziehung zwischen den Partialdrucken, welche durch die Gleichung:

$$p_2 \cdot p_3{}^n = \text{Const.} \tag{1}$$

ausgedrückt ist. Ueber die Bedeutung der Constanten, deren Werth mit der Temperatur variirt, wird noch zu reden sein.

Die Partialdrucke der beiden Bestandtheile selbst kann man nicht messen und daher die Formel nicht direct mit der Beobachtung vergleichen. Man misst vielmehr den Gesammtdruck D, der sich zusammensetzt aus dem Druck P des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheiles und aus der Dampfspannung p_1 des festen Körpers, d. h. dem Druck des Gasgemisches, welches sich aus dem festen Körper entwickelt, und welches beide Bestandtheile in dem Verhältniss enthält, wie sie den festen Körper bilden. Den Druck des überschüssigen Bestandtheiles P kann man aus dessen Menge und aus der herrschen-

den Temperatur nach dem *Gay-Lussac-Mariotte*'schen Gesetze berechnen. Die Dampfspannung findet sich sodann aus der Differenz $p_1 = D - P$.

Um nun die der Beobachtung zugänglichen Grössen in die obige Gleichung einführen zu können, sei p_3 der Partialdruck desjenigen Gases, von welchem ein Ueberschuss vorhanden ist. Es ist dann die Dampfspannung $p_1 = p_2\ (1 + n)$ und der Partialdruck des überschüssigen Bestandtheiles $P = p_3 - np_2$; daraus folgt:

$$p_2 = \frac{1}{1+n} p_1 \quad \text{und:} \quad p_3 = P + \frac{n}{1+n} p_1;^{27)}$$

und wenn man diese Ausdrücke in die Gleichung (1) einsetzt, erhält man:

$$\frac{1}{1+n} p_1 \left(P + \frac{n}{1+n} p_1\right)^n = \text{Const.}, \qquad (2)$$

also eine Gleichung zwischen der Dampfspannung und dem Druck des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheiles. Setzt man darin $P = o$, so bedeutet dies, dass das Gasgemisch gerade die Zusammensetzung hat, wie es aus dem festen Körper entsteht. p_1 bedeutet dann die Dampfspannung im leeren Raum, die mit p ohne Index bezeichnet werden soll. Die Gleichung (2) wird für diesen Fall:

$$\frac{1}{1+n} \cdot \left(\frac{n}{1+n}\right)^n p^{n+1} = \text{Const.} \qquad (3)$$

[**1244**] Man sieht hieraus, dass dieselbe Constante, welche schon in der ursprünglichen Gleichung vorkam, auch die Dampfspannung im leeren Raum bestimmt und berechnet werden kann, sobald diese bekannt ist. Dividirt man Gleichung (2) durch Gleichung (3), so fällt die Constante ganz heraus, und man erhält eine neue Gleichung, die nur noch der Beobachtung zugängliche Grössen enthält, nämlich:

$$\frac{p_1}{p}\left(\frac{1+n}{n} \cdot \frac{P}{p} + \frac{p_1}{p}\right)^n = 1\,. \qquad (4)$$

Das Verhältniss $p_1 : p$, nach welchem die Dampfspannung im leeren Raum durch die Gegenwart eines Bestandtheiles der dissociirten Verbindung herabgedrückt wird, hängt demnach allein ab von dem Verhältniss des Partialdrucks P des überschüssigen Bestandtheiles zu der Dampfspannung im leeren Raum

bei derselben Temperatur und von dem Volumverhältniss der Bestandtheile n.

In Bezug auf das Volumverhältniss der Bestandtheile der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich nun wesentlich die Versuche des Herrn *Isambert* von den meinigen, so dass durch die ersteren das Material zur Prüfung der Theorie in willkommener Weise ergänzt wird. Das Ammoniumhydrosulfid setzt sich aus einem Volum Schwefelwasserstoff und einem Volum Ammoniak zusammen; es ist also $n = 1$, und hat man:

$$\frac{p_1}{p}\left(2\,\frac{P}{p} + \frac{p_1}{p}\right)^2 = 1\,. \tag{5}$$

Die Dampfspannung wird durch beide Bestandtheile bei gleichem Ueberschuss gleichviel herabgedrückt.

Das carbaminsaure Ammoniak dagegen, an welchem meine Versuche angestellt sind, enthält ein Volum Kohlendioxyd auf zwei Volume Ammoniak. n bedeutet aber nach der obigen Festsetzung die Zahl der Volume, welche von dem jeweils im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheil sich mit einem Volum des anderen Bestandtheiles verbinden. Es ist also bei Ammoniaküberschuss über dem carbaminsauren Ammoniak $n = 2$ und folglich:

$$\frac{p_1}{p}\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{P}{p} + \frac{p_1}{p}\right)^2 = 1; \text{[28]} \tag{6}$$

dagegen für Kohlensäureüberschuss $n = \frac{1}{2}$ und folglich:

$$\frac{p_1}{p}\left(3\,\frac{P}{p} + \frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{2}} = 1\,; \tag{7}$$

die beiden Bestandtheile des carbaminsauren Ammoniaks müssen also dessen Dampfspannung bei gleichem Ueberschuss in verschiedenem Masse herabdrücken, und zwar ist die Depression durch Ammoniak grösser, durch Kohlendioxyd kleiner, als beim Ammoniumhydrosulfid für beide Bestandtheile. Die folgende kleine Tabelle giebt, nach den Gleichungen [**1245**] 5, 6 und 7 berechnet, eine Vorstellung von dem numerischen Werth der Unterschiede, welche die Theorie fordert.

Wenn					
	$P:p=$	0,5	1,0	2,0	3,0
so ist für					
$n=2$	$p_1:p=$	0,56	0,31	0,10	0,04
$n=1$	$p_1:p=$	0,62	0,41	0,27	0,16
$n=\frac{1}{2}$	$p_1:p=$	0,68	0,53	0,40	0,33.

Wenn also bei irgend einer Temperatur in den Dampfraum eine solche Menge eines Bestandtheiles gebracht wird, dass der Druck desselben z. B. das Doppelte der ursprünglichen Dampfspannung beträgt, so wird diese letztere bei dem carbaminsauren Ammoniak auf $\frac{1}{10}$ ihres Werthes herabgedrückt, wenn Ammoniak zugesetzt wird, aber nur auf $\frac{4}{10}$, wenn Kohlensäure zugesetzt wird; bei dem Ammoniumhydrosulfid dagegen wird bei dem gleichen Ueberdruck die Spannung auf 0,27 vermindert, ob Ammoniak oder ob Schwefelwasserstoff zugesetzt wird.

Wie vortrefflich die Beobachtungen an den beiden untersuchten Verbindungen mit diesen theoretischen Resultaten übereinstimmen, zeigt sich am besten, wenn man die Beziehungen zwischen $P:p$ und $p_1:p$, welche durch die Gleichungen 5, 6 und 7 ausgesprochen sind, graphisch durch Curven darstellt und daneben in dasselbe Coordinatennetz die beobachteten Werthe einträgt, wie ich es für meine Beobachtungen am carbaminsauren Ammoniak a. a. O. gethan habe. Hier möge es genügen, die Uebereinstimmung an einigen Beispielen zahlenmässig nachzuweisen. Es seien dazu diejenigen Beobachtungen ausgewählt, für welche das Verhältniss $P:p$ den Werthen 0,5, 1, 2 und 3 am nächsten kommt. Die nebenstehende Zusammenstellung derselben wird wohl ohne weiteres verständlich sein. Die darin benutzten Dampfspannungen von $2\,NH_3 \cdot CO_2$ sind aus *H. Naumann* (Berichte der deutschen chem. Ges. 4, 779) entnommen.

Die Versuche sind so geordnet, dass bei annähernd gleichem Werth von $P:p$ diejenigen voranstehen, bei welchen nach der Theorie, in Folge des Einflusses der Volumzusammensetzung, die grössere Depression der Dampfspannung stattfinden soll. Die Einsicht der beiden letzten Spalten lehrt überzeugend, dass das Verhältniss $p_1:p$ sich wirklich in der von der Theorie verlangten Weise ändert. Die beobachtete Depression ist (nach meinen Versuchen) stets am grössten, wenn Ammoniak zu carbaminsaurem Ammoniak gebracht wird, und am kleinsten.

wenn Kohlensäure auf dieselbe Verbindung wirkt. Die Depression bei dem Ammoniumhydrosulfid (nach *Isambert's* Beobachtungen) liegt in der Mitte und findet sich gleich gross für Ammoniak wie für Schwefelwasserstoff. Auch im Einzelnen erkennt man zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Depressionsverhältnisses eine sehr gute Uebereinstimmung.

Einige der angeführten *Isambert*'schen Beobachtungen am $NH_3 \cdot H_2S$ bestätigen überdies noch eine andere Folgerung der [1246]

Versuchs-Temperatur C°.	Des dissociirten Körpers: Formel	Des dissociirten Körpers: Dampfspannung im leeren Raum $= p$ mm	Des dissociirten Körpers: Dampfspannung bei Gegenwart eines Bestandtheiles $= p_1$ mm	Des überschüssigen Bestandtheiles: Formel	Des überschüssigen Bestandtheiles: Druck $= P$ mm	$P : p$	$p_1 : p$ beobachtet	$p_1 : p$ berechnet
20,6	$2NH_3 \cdot CO_2$	65,3	39,8	NH_3	35,4	0,54	0,61	0,54
15,0	$NH_3 \cdot H_2S$	259	164,4	H_2S	118,5	0,46	0,63	0,64
12,2	»	212	129,6	NH_3	114,0	0,54	0,61	0,59
25,1	»	501	292,1	»	270,9	0,54	0,58	0,59
20,4	$2NH_3 \cdot CO_2$	64,3	45,4	CO_2	33,5	0,52	0,71	0,68
20,8	»	66,2	22,4	NH_3	66,1	1,00	0,34	0,30
4,1	$NH_3 \cdot H_2S$	126	52,9	»	127,1	1,01	0,42	0,41
19,3	»	349	148,1	»	348,9	1,00	0,42	0,41
19,3	»	349	138,3	H_2S	357,7	1,02	0,40	0,40
21,8	$2NH_3 \cdot CO_2$	71	35,9	CO_2	69,9	0,98	0,51	0,53
20,7	»	65,8	12,9	NH_3	141,6	2,15	0,20	0,09
10,1	$NH_3 \cdot H_2S$	184	43,2	»	372,8	2,03	0,23	0,22
10,1	»	184	35,9	H_2S	379,1	2,06	0,19	0,23
18,3	$2NH_3 \cdot CO_2$	55	23,1	CO_2	122,3	2,22	0,42	0,38
21,6	»	69,9	2,1	NH_3	201,2	2,88	0,03	0,05
4,1	$NH_3 \cdot H_2S$	126	17,7	»	390,3	3,10	0,14	0,16
18,6	$2NH_3 \cdot CO_2$	53,3	19,0	CO_2	148,9	3,28	0,32	0,31

[1247] Theorie. Sie zeigen, dass wirklich die Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen in demselben Verhältniss vermindert wird, sobald der Druck des überschüssigen

Gases dasselbe Vielfache der Dampfspannung im leeren Raum ist. Wird z. B. der Ammoniakdruck annähernd ebenso gross gemacht, als im leeren Raum die Dampfspannung war, so wird diese Dampfspannung auf 0,4 ihres Werthes herabgedrückt sowohl bei 4,1°, wo sie 126 mm betrug, als auch bei 19,3°, wo sie 349 mm, d. h. nahe dreimal so gross war. An meinen Versuchen konnte diese Folgerung nicht geprüft werden, weil das benutzte Temperaturintervall zu eng war.

Noch eine Rechnung anderer Art möchte ich hier anknüpfen. Die mehrfach erwähnte Constante in Gleichung 1) enthält, neben anderen von der Natur der betheiligten Stoffe abhängigen Grössen, auch die Wärmemenge, welche bei der Bildung der dissociirten Verbindung aus ihren Bestandtheilen entwickelt wird. Diese Wärmemenge übt demnach auf die Grösse der Dampfspannung Einfluss aus, und es zeigt sich, dass man aus der Grösse der Dampfspannung auf die Grösse jener Wärmeentwickelung schliessen kann. Man kommt, wenn man den Zusammenhang beider Grössen näher untersucht, auf eine in der Wärmelehre wohlbekannte Gleichung, die für jede beliebige umkehrbare, von Volumänderung begleitete Zustandsänderung gilt. Ich habe früher schon von dieser Gleichung mehrfach Anwendung gemacht zur Berechnung der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen (vgl. Ann. Chem. Pharm. VIII, Suppl. B. 112 [29]); Berichte d. deutsch. chem. Ges. 2, 137 [30]); 4, 847; IX a, 757). Das zu Gebote stehende unvollkommene Beobachtungsmaterial aber gestattete zwar die Art der Anwendung jener Formel zu zeigen, doch reicht es zur strengeren Prüfung der Gültigkeit derselben nicht aus. Etwas besser eignen sich hierzu die Beobachtungen an dem Ammoniumhydrosulfide und dem carbaminsauren Ammoniak, für welche beide Verbindungen auch die Dissociationswärme gemessen ist.

Die fragliche Formel lautet

$$Q = ATu \frac{dp}{dT},$$

wenn mit Q die absorbirte Wärmemenge und mit u die Volumzunahme bei der Zersetzung, bezogen auf ein Moleculargewicht der festen Verbindung, bezeichnet wird, und wenn ferner p die Dampfspannung und T die absolute (von — 273° gezählte) Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, und endlich A das calorische Arbeitsäquivalent $\left(\frac{1}{424}\right)$ bedeutet.

Vernachlässigt man das Volum des festen Körpers gegen dasjenige der daraus entstehenden gasförmigen Producte, so ist es gleich dem Volum der letzteren, also $= mv$, wenn mit v das Volum eines [**1248**] Moleculargewichts bezeichnet wird, und wenn m Moleculargewichte gasförmiger Producte entstehen. Nach dem *Gay-Lussac-Mariotte*'schen Gesetze ist aber $vp = RT$, wo R eine für alle Gase gleich grosse Constante bedeutet, wenn sich v auf ein Moleculargewicht bezieht. Es ist danach:

$$Q = mAR\frac{T^2}{p}\frac{dp}{dT}.$$

Für den Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ kann man für den vorliegenden Zweck mit hinlänglicher Genauigkeit die Differenz zweier beobachteter Werthe der Dampfspannung dividirt durch die Differenz der zugehörigen Temperaturen $\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$ setzen, wenn man nur das Temperaturintervall nicht sehr gross wählt. Für p und T sind dann die Mittelwerthe von p_1 und p_2 resp. T_1 und T_2 zu nehmen.

Die calorimetrischen Messungen, aus welchen die Zersetzungswärmen der beobachteten Verbindungen sich ableiten lassen, sind zwischen 15—20° angestellt. Ich habe daher zur Berechnung derselben Wärmemenge aus der Spannung eine Reihe von Beobachtungen in der Nähe dieser Temperaturen ausgewählt und für je zwei aufeinanderfolgende die Rechnung ausgeführt. Die Resultate, zunächst für das Ammoniumhydrosulfid nach *Isambert*'s Versuchen, sind im Folgenden zusammengestellt, m ist für diese Verbindung gleich 2, die Constante AR wurde gleich 1,997 gesetzt.

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwickelung
9,5°	175^{mm}	
		24,65 Cal. bei 10,7°
12,0	212	
		21,86 » » 13,5
15,0	259	
		24,24 » » 16,5
18,0	322	
		20,61 » » 20,0
22,0	410	
		22,64 » » 23,5
25,1	501	

Die berechneten Wärmemengen differiren, wie man sieht, nicht unwesentlich voneinander, in Folge der Beobachtungsfehler in den Spannungen. Hätte man die beobachteten Spannungen vorher graphisch oder durch eine Interpolationsformel zu einer stetigen Reihe vereinigt, so hätte man auch für die Wärmemenge Werthe gefunden, die sich langsam, aber stetig mit der Temperatur geändert hätten. Der Mittelwerth aus den erhaltenen Tabellen muss aber auch ohnedies dem wahren Werth der Wärmeentwickelung für die mittlere Temperatur annähernd gleich sein, wenn die benutzte Formel gültig ist. Als Mittelwerth findet sich aber 22,8 Cal. Die calorimetrische Bestimmung ergiebt dagegen 22,6—23,0 Cal. nämlich: $(NH_5 S, aq) = + 3{,}25$ *Berthelot*; $(H_2S\ aq, NH_3\ aq) = + 6{,}19$ *Thomsen*; $(H_2S, aq) = + 4{,}75$ *Thomsen* [**1249**]; $(NH_3, aq) = + 8{,}43$ *Thomsen*, + 8,8 *Berthelot*). Die Uebereinstimmung ist in der That vortrefflich.

Für die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks hat *Naumann* (a. a. O.) nach seinen zahlreichen Beobachtungen Mittelwerthe zusammengestellt. Ich entnehme denselben die folgenden, für das Temperaturintervall von 8—28°, um daraus die Zersetzungswärme für fünf verschiedene Temperaturen zu berechnen. *m* ist dabei gleich drei zu setzen, weil ein Molecül $N_2H_6CO_2$ drei Molecüle Zersetzungsproducte liefert. Man findet:

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwickelung	Dampfspannung berechnet
8°	25,7mm		24,6mm
		34,10 Cal. für 10°	
12	34,0		33,9
		38,37 » » 14	
16	46,5		46,6
		37,07 » » 18	
20	62,4		63,4
		39,67 » » 22	
24	84,8		85,7
		37,77 » » 26	
28	110,0		112,1

Die berechneten Einzelwerthe der Wärmemenge zeigen auch hier beträchtliche Differenzen, welche von Unregelmässigkeiten in der Reihe der benutzten Spannungen herrühren. Der Mittelwerth beträgt 37,39 Cal. Man würde diese Zahl constant für jedes der fünf Temperaturintervalle finden, wenn man statt der von *Naumann* angenommenen Mittelwerthe der Spannung die in der letzten Spalte als »berechnet« angegebenen Spannungen

der Rechnung zu Grunde legen würde. Mit den direct beobachteten Spannungen vertragen sich diese berechneten vollständig ebensogut.

Calorimetrisch fand *E. Lecher* (Wiener Sitzungsberichte 1879, II. Abth.) die Wärmemenge, welche bei der Bildung von carbaminsaurem Ammoniak aus NH_3 und CO_2 entwickelt wird = 37,7 Cal. Auch hier herrscht also die beste Uebereinstimmung. Die merkwürdige Beziehung, welche die Wärmetheorie zwischen der Zersetzungswärme und der Dissociationsspannung fordert, zwischen Grössen, die auf ganz verschiedenen Wegen mit ganz verschiedenen Mitteln unabhängig von einander gemessen worden sind, wird an beiden Beispielen durch die Beobachtung bestätigt, soweit deren Genauigkeit reicht.

Noch für ein drittes Beispiel lässt sich nach obiger Formel die Zersetzungswärme berechnen und mit der calorimetrischen Messung vergleichen, nämlich für die Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak.

Nach meinen Spannungsmessungen hat man bei 12° (Berichte d. deutschen chem. Ges. 9, 756) für: [1250]

		$2AgCl,\ 3NH_3$	$AgCl,\ 3NH_3$
	$p =$	$31{,}9^{mm}$,	$520{,}0^{mm}$,
	$\frac{dp}{dt} =$	1,95	30,0
woraus	$Q =$	9,8 Cal.	9,3 Cal.

Nach *Isambert* (Compt. rend. 86, 969) ist aber calorimetrisch gemessen:

$$Q \text{ für } 1NH_3 = 11{,}6 \text{ Cal.} \qquad 9{,}5 \text{ Cal.}$$

Bei der ammoniakreicheren Verbindung $AgCl.\ 3NH_3$, ist auch hier die Uebereinstimmung gut, bei der anderen jedoch ist durch irgend einen störenden Umstand eine grössere Differenz hervorgebracht, die wohl spätere Versuche beseitigen werden.

Ich habe mir erlaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wiederholt auf die Beziehungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu den chemischen Erscheinungen zu lenken, weil ich dieselben von hervorragendster Bedeutung für die Thermochemie halte. Wenn es einmal gelungen ist, an der Hand des

eingangs erwähnten Satzes die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes näher kennen zu lernen, dann wird man auch besser verstehen, welche Bedingungen den Verlauf einer chemischen Reaction regeln. Dass die heute beliebte, einseitige und willkürliche Berücksichtigung der auftretenden Wärmemengen nicht zu diesem Ziele führt, dürfte theoretisch wie thatsächlich bereits entschieden sein.

Heidelberg, Mai 1881.

Lebensbericht.

August Friedrich Horstmann wurde am 20. November 1842 in Mannheim als ältester Sohn eines angesehenen Kaufmanns geboren. Seine Neigung zu den Naturwissenschaften zeigte sich schon früh; *Horstmann* trat deshalb aus dem Gymnasium in die Realschule über, wo er besonders durch den damaligen Director *H. Schröder* reiche Anregung empfing. Seine Kurzsichtigkeit aber, die sich später zu einem ernsten Augenleiden entwickelte, erregte schon damals das Bedenken, ob wohl eine naturwissenschaftliche oder technische Laufbahn geeignet sei; deshalb trat *Horstmann*, ohne die Schule ganz zu absolviren, in das Geschäft seines Vaters als Kaufmann ein und verbrachte dort drei Jahre. Den Verlust dieser kostbaren Zeit hat er später oft und lebhaft bedauert. Erst 1862 konnte *Horstmann* seinem Wissenschaftsdrange folgen und die Universität Heidelberg besuchen. Dort wollte er zunächst ohne bestimmtes Ziel Vorlesungen zu seiner allgemeinen Ausbildung hören, was die mit der Blüte Mannheims wachsende Wohlhabenheit seines Vaters ihm gestattete. Sehr bald jedoch beschränkte sich sein Interesse wieder auf Chemie und die nahestehenden Wissenschaften und durch *Emil Erlenmeyer*, in dessen Laboratorium er arbeitete, wurde *Horstmann* auch alsbald auf die theoretische Chemie hingewiesen, als das Gebiet, auf welchem er am ehesten mit seinen Fähigkeiten etwas zu leisten vermochte. In *Erlenmeyer* und demnächst in *Hans Landolt* verehrte er von jeher seine eigentlichen Lehrmeister. Im Frühjahr 1865, nachdem *Horstmann* die Vorlesungen von *Bunsen*, *Kopp*, *Kirchhoff* u. a. gehört, promovirte er, was damals in Heidelberg auch ohne Abiturium keine allzu grossen Schwierigkeiten machte. Dann ging er nach Zürich, hörte dort *Wislicenus* und legte in den Vorlesungen von *Clausius* über mechanische Wärmetheorie den Grund zu den Arbeiten, welche in dieser Klassikerausgabe enthalten sind. Darauf siedelte er nach

Bonn über und begann dort im Laboratorium von *Landolt* eine Arbeit über veränderliche Dampfdichten, die er, nach Heidelberg zurückgekehrt, bei *Bunsen* vollendete und als Habilitationsschrift verwerthete*).

Im Winter 1867 wurde *Horstmann* an der Heidelberger Universität als Docent zugelassen; bei der üblichen Disputation war *Victor Meyer* sein Opponent, und die These betraf den damals bestehenden Streit über Dampfdichte und Moleculargewicht des Salmiaks. Aus dieser Zeit datiren dann die Veröffentlichungen, welche als Vorarbeiten zu *Horstmann*'s grossen Publicationen im Jahre 1873 »die Theorie der Dissociation« zu betrachten sind und der historischen Bedeutung wegen hier aufgenommen wurden; es sind diejenigen über: »Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks« (1869) und: »Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dessen Anwendung auf einige Zersetzungserscheinungen« (1870—1872).

Im Jahre 1872 wurde *Horstmann* zum ausserordentlichen Professor und 1889 zum Honorarprofessor ernannt. In den ersten Jahren war er indessen noch immer mehr Schüler als Docent, indem er seine mathematischen und physikalischen Kenntnisse zu erweitern suchte, wozu damals die Vorlesungen von *Kirchhoff*, *Helmholtz* und *Königsberger* in Heidelberg hervorragend Gelegenheit boten. Aber auch fernerhin blieb seine Lehrthätigkeit beschränkt, und insbesondere nach seiner Verheirathung im Jahre 1873 lebte er mehr als Privatgelehrter. Auch seine experimentellen Arbeiten führte *Horstmann* im eigenen kleinen Laboratorium aus, das er sich nach seinen Bedürfnissen mit geringen Mitteln eingerichtet hatte. Aus dieser Zeit stammt die Arbeit über carbaminsaures Ammoniak, welche auf S. 42 dieser Sammlung sich vorfindet. Später gab er die Laboratoriumsarbeit ganz auf, aber auch die literarische Thätigkeit musste er seiner Gesundheit wegen einschränken. Zum letzten Male trat er für seine Auffassung ein in der 1881 datirten Arbeit, welche auf S. 56 dieser Sammlung aufgenommen ist. Die letzte literarische Thätigkeit *Horstmann*'s bestand in der Bearbeitung der Referate über physikalische Chemie für die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, worauf er jedoch schliesslich wegen zunehmender Blindheit ebenfalls verzichten musste. Möge diese Herausgabe seiner Werke dem schwergeprüften Collegen ein kleiner Trost sein.

*) Berichte d. deutschen chem. Ges. 1868.

Anmerkungen.

1) *Zu S. 4.* In der ursprünglichen Abhandlung steht hier, wohl in Folge eines Druckfehlers:

$$\lg \alpha = 0,9989266 - 1 \quad \text{statt} \quad \lg \alpha = 0,9979266 - 1.$$

2) *Zu S. 5.* Das $\frac{dp}{dt}$ in dieser Formel ist nicht das in Mm. Quecksilber ausgedrückte $\frac{dp}{dt}$ der Tabelle auf S. 6, sondern die Einheit ist hier als K° pro Mm. zu nehmen und somit sind die Werthe der Tabelle zur Berechnung von R mit $\frac{10\,333}{760}$ zu multipliciren, wie es auch der Autor that.

3) *Zu S. 14.* Im Original steht, in Folge eines Druckfehlers:

$$T\frac{\delta E}{\delta J} \quad \text{statt} \quad T\frac{\delta E}{\delta T}.$$

4) *Zu S. 18.* Hier wiederholt sich die in der ersten Anmerkung erwähnte Verwechslung.

5) *Zu S. 18.* Diese Note bezieht sich auf die Arbeit S. 3 dieser Sammlung.

6) *Zu S. 19.* Im Original ist, in Folge eines Versehens, 676 statt 617 angeführt.

7) *Zu S. 19.* Im Original steht »sind« statt »wird«.

8) *Zu S. 19.* Im Original »$\frac{dp}{dt}$« statt »$\frac{dp}{dT}$«, eine unwesentliche Aenderung, um Verwirrung zu vermeiden.

9) *Zu S. 21.* Im Original steht 78,6 Cal. und 1414,8 Cal. statt 78,3 Cal. und 1409,8 Cal. Die beiden von *Horstmann* berechneten Werthe für die Hydratationswärme des Na_2HPO_4, für die ersten Wassermolecüle 3873,6, für die letzten 1409,8 Cal. wurden

seitdem direct bestimmt. *Thomsen* (Thermochemische Untersuchungen III, 179) fand für die ersten 3015. Für die letzten fand *Pfaundler* 2234 (Berl. Ber. 20,137), *Thomsen* 2244 (l. c.). Die grosse Differenz zwischen Rechnung und Versuch im zweiten Fall ist vollständig aufgehoben durch die neuen Tensionsmessungen von *Frowein*, woraus der berechnete Werth 2242 hervorgeht (Zeitschr. f. physik. Chemie 1,363).

10) *Zu S. 22.* Im Original »T« statt »t«.

11) *Zu S. 23.* Dieser Werth von lg α, der mit den Werthen der Tabelle stimmt, steht nicht in Einklang mit der zu Grunde gelegten Beziehung:

$$\alpha^{180} = \frac{T_1^2}{T_2^2},$$

woraus, indem $T_1 = 273 + 860$ und $T_2 = 273 + 1040$

$$\lg \alpha = 0,999288 - 1 \text{ statt } 0,9988426 - 1$$

sich ergeben würde. Auf die berechnete Zersetzungswärme 270 Cal. hat dies keinen wesentlichen Einfluss ausgeübt.

12) *Zu S. 23.* Im Original »Q« statt »α«.

13) *Zu S. 23.* Die von *Raoult* durchgeführte Untersuchung (Compt. rend. 1881, 92, S. 189, 1110, 1457) hat festgestellt, dass das von *Debray* studirte Gleichgewicht nicht dem Symbol:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

sondern:

$$2CaCO_3 \rightleftarrows (CaO)_2CO_2 + CO_2$$

entspricht, wobei also ein zur Zeit der Erscheinung von *Horstmann*'s Abhandlung unbekanntes basisches Calciumcarbonat eine Rolle spielt. Damit könnte zusammenhängen, dass die von *Favre* und *Silbermann* durch Glühen von Calciumcarbonat bestimmte Zahl 308,1 Cal. dem berechneten Werth 270 ziemlich nahe kommt, dass dagegen die für:

$$CO_2 + CaO = CO_3Ca$$

(auf nassem Wege) bestimmten Werthe (373,5 Cal. nach *Favre* und *Silbermann*, 425 nach *Thomsen*) sich ganz abweichend zeigen.

14) *Zu S. 28.* Im Original »*und*« statt »$<$«.

15) *Zu S. 33.* Die Gleichung:

$$\frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2x}{2-x+m} - \lg\frac{1}{u_0}\cdot\frac{x}{(1-x+m)(1-x)}\right) + C = 0$$

bedarf einer Abänderung zu:

$$\frac{q}{T} - AR \lg p \frac{V}{u_0} \cdot \frac{x}{(1-x+m)(1-x)} + C = 0.$$

Wir gehen von der Grundgleichung auf S. 31 (198) aus:

$$S = \frac{Qx}{T} + Z;$$

wie auf S. 31 erwähnt, ist dann für Spaltung von 1 Mol. in resp. r Mol. und s Mol. zweier Spaltproducte, bei Anwesenheit von m Mol. des ersteren in Ueberschuss, falls x ursprüngliche Mol. unzersetzt bleiben und 1 Mol. (etwa in K°) vorhanden war:

$$Z = xZ_1 + (r(1-x) + m)Z_2 + s(1-x)Z_3 .$$

Die Formel auf S. 33 bezieht sich dann auf den Fall $r = s = 1$, also:

$$Z = xZ_1 + (1-x+m)Z_2 + (1-x)Z_3 .$$

Für die gas- oder dampfförmigen Producte gilt dann, wie S. 31 erwähnt, unter Annahme des *Gay-Lussac-Mariotte*'schen Gesetzes:

$$Z_1 = Z_1' + AR \lg_N \frac{u}{u_0},$$

worin $\lg_N$ den natürlichen Logarithmus bedeutet (S. 31 steht einfach lg), u das Volum des Moleculargewichts (in K°) etwa in Mr^3, u_0 dasjenige bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur, z. B. Atmosphärendruck und T. Also ist, entsprechend *Avogadro*'s Satze, u_0 eine für alle Gase gleiche Constante, sowie auch AR, falls Z sich, wie es der Fall ist, auf die moleculare Menge bezieht. Ist nun V das Gesammtvolum, so wird u, das Volum des Moleculargewichts, resp.

$$\frac{V}{x}, \qquad \frac{V}{1-x+m} \quad \text{und} \quad \frac{V}{1-x}.$$

Daher ist:

$$Z = x\left(Z_1' + AR \lg_N \frac{V}{xu_0}\right) + (1-x+m)\left(Z_2' + AR \lg_N \frac{V}{(1-x+m)u_0}\right)$$
$$+ (1-x)\left(Z_3' + AR \lg_N \frac{V}{(1-x)u_0}\right).$$